

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Баламирзоев Назим Лиодинович
Должность: И.о. ректора
Дата подписания: 21.08.2023 17:17:49
Уникальный программный ключ:
2a04bb882d7edb7f479cb266cb4aa2edebcea849

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*Абакаров Г.М., Буганов Х.А., Гаджимурадова Р.М., Ихласова Б.И.,
Мурсалова М.Г.*

Теоретические основы химии

КУРС ЛЕКЦИЙ

учебное пособие

для студентов технических вузов

Махачкала 2016г.

УДК 54.001(075.8)

ББК 24я73

Т338

Курс лекций по теоретическим основам химии составлен в соответствии с программой «Химия» для студентов всех направлений подготовки бакалавров изучающих химию. Курс лекций рассчитан на изучение дисциплины в течение 2 семестров. Основное содержание курса составляет изучение основных понятий и законов химии, видов химической связи свойств растворов, кинетики и термодинамики химических, и электрохимических процессов.

Учебное пособие написано коллективом преподавателей кафедры химии технологического факультета ДГТУ в соответствии с действующей программой по химии для специальностей технического вуза.

Пособие включает в себя общетеоретические темы, составляющие основу химической подготовки студентов. Вместе с тем в нем рассмотрены основные концепции и законы, определяющие химическую форму движения материи, которые и составляют учебный предмет «Химия»: теория строения веществ, периодический закон, элементы химической термодинамики, химическая кинетика, теория растворов. Обращено внимание на использование химических методов в установлении строения веществ.

*Абакаров Г.М., Буганов Х.А., Гаджимурадова Р.М., Ихласова Б.И.,
Мурсалова М.Г.*

КУРС ЛЕКЦИЙ

по теоретическим основам химии для студентов втузов

Рецензенты:

1. Зав.кафедрой экологической химии и технологии ДГУ, д.т.н., профессор Алиев З.М.
2. Доцент кафедры химии ДГТУ, д.х.н. Султанов Ю.М.

Печатается по решению Совета Дагестанского государственного
технического университета от _____ 2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛЕКЦИЯ 1.....	5-16
Материя и ее формы. Атомно-молекулярное учение. Основные законы и понятия в химии	
ЛЕКЦИЯ 2.....	16-25
Строение атома. Модели строения атомов. Квантовые числа, как параметры определяющие состояние электрона в атоме. Принципы заполнения орбиталей в атомах	
ЛЕКЦИЯ 3.....	25-34
Периодический закон и периодическая система в свете квантово-механической теории строения атома. Энергия ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность. Изменение кислотных и основных свойств	
ЛЕКЦИЯ 4.....	34-50
Химическая связь в молекулах. Строение и свойства молекул. Виды химической связи. Ковалентная связь. Валентность элементов. Свойства ковалентной связи	
ЛЕКЦИЯ 5.....	49-55
Понятие о методе молекулярных орбиталей. Ионная связь. Водородная связь	
ЛЕКЦИЯ 6.....	56-61
Межмолекулярное взаимодействие. Комплементарность. Донорно-акцепторная связь. Комплексные соединения	
ЛЕКЦИЯ 7.....	61-68
Элементы химической термодинамики Основные понятия химической термодинамики. 1 закон термодинамики. Энтальпия. Термохимия	
ЛЕКЦИЯ 8.....	68-73
Второй и третий законы термодинамики. Энтропия	
ЛЕКЦИЯ 9.....	73-78
Свободная энергия Гиббса. Термодинамика химического и фазового равновесий	
ЛЕКЦИЯ 10.....	78-85
Химическая кинетика и элементы катализа. Влияние природы реагирующих веществ и среды на кинетику химических реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации, температуры, катализатора. Кинетическая классификация реакций	
ЛЕКЦИЯ 11.....	85-92
Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Растворов неэлектролитов. Диффузия и осмос. Давление пара растворов. Законы Рауля	
ЛЕКЦИЯ 12.....	92-98
Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации. Константа диссоциации. Сильные электролиты	

ЛЕКЦИЯ 13	98-102
Кислоты, основания и соли с точки зрения теории электролитической диссоциации.	
ЛЕКЦИЯ 14	102-108
Ионообменные реакции.	
Произведение растворимости. Ионное произведение воды.	
Водородный показатель. Гидролиз солей	
ЛЕКЦИЯ 15	108-116
Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления.	
Принцип электронного баланса. Типы окислительно-восстановительных реакций	
ЛЕКЦИЯ 16	116-122
Основы электрохимии. Скачок потенциала на границе металл-раствор. Равновесные потенциалы. Водородный и другие газовые электроды. Окислительно-восстановительные потенциалы. Стандартные потенциалы. Ряд напряжений	
ЛЕКЦИЯ 17	122-130
Окислительно-восстановительные процессы в гальванических элементах. Максимальная работа и э.д.с. гальванического элемента. Термодинамика гальванического элемента.	
Уравнение Нернста. Направление окислительно-восстановительных реакций в растворах. Концентрационные элементы. Электролиз растворов и расплавов. Применение электролиза	
ЛЕКЦИЯ 18	132-141
Классификация дисперсных систем. Методы их получения и очистки	
ЛЕКЦИЯ 19	141-151
Свойства коллоидных растворов	
ЛЕКЦИЯ 20	157-172
Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества (ПАВ)	
ЛЕКЦИЯ 21	172-188
Общие свойства металлов и их соединений	
ЛЕКЦИЯ 22	188-198
Сплавы. Твердые растворы. Интерметаллические соединения	
ЛЕКЦИЯ 23	198-209
Коррозия металлов и методы защиты	
ЛЕКЦИЯ 24	210-217
Магний, кальций	
ЛЕКЦИЯ 25	217-222
Жесткость природных вод	
ЛЕКЦИЯ 26	223-238
Основы химии вяжущих веществ	
ЛЕКЦИЯ 27	239-249
Полимеры	
ЛЕКЦИЯ 28	249-255

Основные характеристики макромолекул	
ЛЕКЦИЯ 29	256-269
Классификация методов в аналитической химии.	
ЛИТЕРАТУРА.....	270-271

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Курс лекций по теоретическим основам химии» предназначен для студентов инженерных специальностей нехимического профиля. Целью курса является изучение теоретических основ химии, которые являются фундаментом для изучения химических элементов и их соединений.

Учебное пособие охватывает круг важнейших вопросов теоретической химии. К наиболее важным разделам курса можно отнести: учения о строении вещества, о периодическом изменении свойств элементов и их соединении, о скорости химических реакций; теория растворов.

Авторы стремились изложить основные теоретические принципы с привлечением физических и математических представлений, без которых в настоящее время невозможно усвоение современной химии.

Однако, авторы попытались избежать крайностей математической обработки и изложили материал в форме более доступной студентам.

Предлагаемый курс лекций разгружен от описательного и иллюстративного материала.

Авторы будут признательны всем, кто сделает замечания и пожелания.

Лекция 1

Материя и ее формы. Атомно-молекулярное учение. Основные законы и понятия в химии

Химия занимает одно из центральных мест среди естественных наук. **Химия** – наука о химических элементах и их соединениях, о механизме образования и превращения молекул веществ, о происходящих изменениях состава внутренней структуры и реакционной способности веществ.

Химия изучает объективно существующий мир – материю и движение в их неразрывном единстве *«Материя есть философская категория для обозначения объективной реальности, которая дана человеку в ощущениях его, которая отображается нашими ощущениями, существуя независимо от них»*. (В.И. Ленин).

«Движение есть форма бытия материи, внутренне присущий ей атрибут; материя немыслима без движения». (Ф.Энгельс).

Понятие «материя» и «вещество» не тождественны: вещество представляет собой конкретный вид материи, наделенной определенной совокупностью физических и химических свойств. Материя как объективная реальность существует в двух формах: вещество и поле. Обе формы существуют в тесной связи, проявляя при этом в своих взаимопревращениях внутренние противоречия.

Веществом называют ту форму существования материи, которая имеет собственную массу (или массу покоя). Это могут быть элементарные частицы (электроны, протоны, нейтроны), атомные ядра, атомы, молекулы, агрегаты молекул и т.д.

Поле (гравитационное, электромагнитное) – это такая форма существования материи, которая характеризуется энергией, а не массой хотя и обладает последней.

Для химии специфична химическая форма движения материи. Носителями химической формы движения материи являются атомы, молекулы, ионы, радикалы и другие образования.

Атомы являются первичными структурными единицами химических соединений; молекулы, макромолекулы и другие атомные структуры относятся к вторичным структурным образованиям.

Каждая из естественных наук (физика, химия, биология, геология и др.) имеет своим предметом определенную область природы, специфическую для нее форму движения материи, как ступень поступательного развития, изучает ее со стороны отдельных свойственных ей связей и закономерности.

Все формы движения материи (механическое движение, физические изменения, химические изменения, органическая форма движения материи и др.) способны к взаимопревращениям. Эти переходы подтверждают единство и взаимосвязь различных форм движения, качественную и структурную неисчерпаемость материи, доказывают материальное единство мира.

Между всеми естественными науками существует взаимосвязь, что отражает объективную связь между формами движения материи.

Химическая наука использует методы и понятия, выработанные физикой, математикой, биологией.

К началу 19 века быстрое развитие количественных методов позволило открыть ряд важных закономерностей для экспериментального обоснования атомистических представлений о строении вещества, которое достигли большой глубины в трудах М.В.Ломоносова. Первая половина 19 века представляет последний этап, предшествующий современной химии. В конце этого этапа были окончательно установлены основные понятия молекулярно-атомистической теории.

Атомно-молекулярное учение

Большое значение для развития химии имело атомно-молекулярное учение, которое зародилось в глубокой древности, в трудах философов Древней Греции (Левкипп, Демокрит, Эпикур), где впервые появилось представление об атомах, как первичных частицах мироздания.

Основные ее положения:

1. Все существующее состоит из мельчайших неделимых частиц – атомов и пустоты.
2. Атомы находятся в непрерывном и самопроизвольном движении.
3. Любые явления, происходящие в природе, есть результат соединения или разъединения атомов.
4. Реальные свойства тел определяются многообразием формы, размера и порядка расположения атомов, которые сами по себе неизменны и существуют вечно.
5. Из ничего ничего произойти не может.

Последнее положение по существу выражает идею закона сохранения материи. Во времена древних греков нельзя было и думать об экспериментальном доказательстве существования атомов. Из-за абстрактности и отсутствия связи с фактическими знаниями, античная атомистика не оказала заметного влияния на развитие науки о веществе. На качественно новом уровне атомистика возродилась лишь в XVII в.

Важнейший вклад в развитие химической атомистики внес великий русский ученый Михаил Васильевич Ломоносов, корпускулярная теория которого явилась прообразом атомно-молекулярного учения. В отличие от предшественников М.В.Ломоносов ввел представление о двух качественно различных видах частиц материи – об атомах, взаимодействием которых обусловлены химические превращения, и молекулах, движение которых лежит в основе физических процессов. Основные положения этой теории следующие:

1. Атомы есть часть тела, не состоящие, из каких либо других меньших и отличающихся между собой тел.
2. Молекула (корпускула в трудах М.В.Ломоносова) есть собрание атомов в одну незначительную массу.

3. Молекулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же атомов, соединенных одинаковым образом.

4. Молекулы разнородны, если составляющие их атомы различны и соединены различным образом или в различном числе (последнее утверждение является прообразом будущей теории химического строения).

Идеи атомно-молекулярного учения получили дальнейшее развитие и продолжают развиваться на современном этапе. Таким образом, основные положения атомно-молекулярного учения на современном этапе можно сформулировать следующим образом:

1. Все вещества состоят из атомов;

2. Атомы каждого вида (элемента) одинаковы между собой, но отличаются от атомов любого другого вида (элемента).

3. При взаимодействии атомов образуются молекулы: гомоядерные (при взаимодействии атомов одного элемента) или гетероядерные (при взаимодействии атомов разных элементов).

4. При физических явлениях молекулы сохраняются; при химических – разрушаются; при химических реакциях атомы, в отличие от молекул, сохраняются;

5. Химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же самых атомов, из которых состоят первоначальные вещества.

Основные законы и понятия в химии

Развитие количественных методов исследования в конце 18 и 19 веков позволило обобщить экспериментальные данные в виде стехиометрических законов химии. Сущность этих законов объяснялась с точки зрения атомистических представлений, что послужило к их окончательному утверждению.

Законы сохранения и взаимосвязи массы и энергии

Как вечна и неуничтожаема материя, так вечно и неуничтожаемо движение. Естественно-научным выражением закона вечности материи служит закон сохранения массы, а естественно-научным выражением закона вечности движения – закон сохранения энергии. Внутри изолированной системы энергия может переходить из одной формы в другую (механическая – в тепловую или электрическую и т.п.) в эквивалентных количествах. У одних частиц она может увеличиться, у других – уменьшиться, но суммарная энергия остается постоянной: $\Sigma \varepsilon = \text{const}$. Этот закон сохранения энергии – один из фундаментальных законов природы. Он является выражением общего принципа сохранения материи, высказанного впервые М.В. Ломоносовым в 1778 году: «Ежели, где убудет несколько материи, то умножится в другом месте.... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения».

В 1756 году М.В. Ломоносовым был установлен закон сохранения массы

веществ при химических реакциях. Опытами по обжиганию металлов в запаянных стеклянных сосудах он экспериментально подтвердил неизменность веса веществ при химических реакциях, а следовательно, и справедливость закона сохранения материи: **Масса веществ, вступающих в химическую реакцию равна массе образующихся веществ в результате реакций.**

В начале 20 века Эйнштейном установлен закон взаимосвязи массы и энергии:

$$E = mc^2$$

где c -скорость света в вакууме, равная $\approx 3 \cdot 10^8$ м/с; m - масса тела; E - энергия.

Из этого уравнения следует, что различные состояния тела, обладающие одной и той же энергией, будут иметь одну и ту же массу.

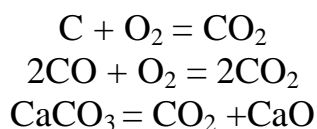
Суммарные массы Σm и суммарные энергии веществ ΣE остаются во времени постоянными: $\Sigma m = \text{const}$, $\Sigma E = \text{const}$. по этому закону, если в теле (или системе) возникает изменение энергии ΔE , то в том же теле (или системе) происходит эквивалентное изменение массы:

$$\Delta m = \Delta E / c^2$$

Закон постоянства состава

Следующим шагом в развитии химии явилось установление положения о постоянстве состава. Закон постоянства состава открыл в 1808 году Ж.Пруст (его предвидел и М.В.Ломоносов): **Каждое химическое соединение независимо от способа его получения всегда имеет один и тот же состав.**

Т.о. закон утверждает количественную определенность каждого химического соединения. Например, оксид углерода (IV) можно получить различными способами:



Во всех случаях (чистый образец без примесей) диоксид углерода содержит 27,29% С и 72,71% О. однако следует отметить, что обратное утверждение – каждому определенному составу отвечает только одно единственное химическое соединение – неправильно. Например, этиловый спирт C_2H_5OH и метиловый эфир $CH_3 - O - CH_3$ разные химические соединения, но они имеют тождественный состав C_2H_6O и отличаются друг от друга порядком соединения в них атомов. Такие различные вещества, имеющие один и тот же состав, называются изомерами.

Другой французский ученый К.Бертолле выдвинул теорию о составе вещества. Он считал, что состав химических соединений может изменяться в определенном интервале соотношений элементов и является функцией температуры, давления и действующих масс. За последние годы получены многочисленные экспериментальные данные, которые подтвердили взгляды Бертолле, при этом закон Пруста не отвергается, но глубже раскрываются его

смысл и области применения.

Закон кратных отношений

Изучение состава соединений показывает, что при взаимодействии атомов одних и тех же элементов могут образоваться разные вещества, отличающиеся соотношениями между массами этих элементов. Например, в оксидах азота существует определенные весовые соотношения:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
28:16	14:16	28:48	14:32	28:80
7:4	7:8	7:12	7:16	7:20

Таким образом, на одну и ту же массовую часть азота приходится 4:8:12:16:20 массовых частей кислорода соответственно. Эти массовые части кислорода относятся между собой, как целые числа 1:2:3:4:5.

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа (Д.Дальтон, 1803г.) – закон кратных отношений.

Использование закона постоянства состава и закона кратных отношений позволило Дальтону установить значения относительных атомных масс элементов, принимая за единичную – массу атома водорода.

Закон эквивалентов

Количественное изучение состава химических соединений привело к другой закономерности, сущность которой состоит в том, что для каждого элемента характерно такое его весовое количество, с которым он вступает в соединение с другими элементами. Таким образом, для количественных расчетов реагентов используют эквивалентные массы элементов или веществ. За единицу эквивалента принята массовая доля самого легкого элемента – водорода – в его соединении. Тогда эквивалент элемента или вещества приравнивается к его массе, замещающей или соединяющейся с количеством вещества в один моль атомарного водорода. Не все элементы взаимодействуют с водородом. Большинство из них реагирует с кислородом, поэтому эквивалент элемента можно рассчитать и по отношению к кислороду. В самом распространенном соединении водорода с кислородом – воде – отношение масс этих элементов составляет 1:8, поэтому эквивалентная масса кислорода равна 8.

Таким образом, эквивалентным весом, или эквивалентом, называется весовое количество элемента, соединяющееся с 8 вес.ч. кислорода или с 1.008вес.ч. водорода или замещающее эти количества в соединениях.

Масса эквивалента химического элемента называется его эквивалентной массой. Эквивалентную массу выражают в единицах массы – г/моль; эквивалент – в молях. Так, в HCl эквивалент хлора $\mathcal{E}(Cl) = 1$ моль; эквивалентная масса хлора $A_3(Cl) = 35,45$ г/моль.

Если для отдельных элементов сопоставить величины их атомных и

эквивалентных весов, то случается, что атомный вес либо равен эквивалентному, либо содержит два, три и т.д. эквивалентных веса. Число, которое показывает, сколько эквивалентных весов заключается в атомном весе, т.е. частное деление атомного веса на эквивалентный, является валентностью рассматриваемого элемента.

Таким образом, элемент с переменной валентностью имеет различные эквивалентные веса. Например:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{Cu}} &= \text{А.в./вал.} = 64/1 = 64 \\ \mathcal{E}_{\text{Cu}} &= 64/2 = 32. \end{aligned}$$

Следовательно, валентность есть число, показывающее, со сколькими одновалентными атомами может соединиться атом данного элемента (или сколько таких атомов он может заместить).

В основу расчета эквивалентной массы сложного вещества $M_{\mathcal{E}}$ лежит его молярная масса (M) в единицах массы, деленной на произведение валентности металла на число атомов металла в молекуле:

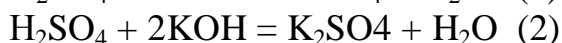
$$\text{Например: } \mathcal{E}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = M.v./3 \cdot 2 = 152/6 = 25,3.$$

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = M_{\text{оксида}} / \text{число атомов} \cdot \text{валентность элемента.}$$

Понятие эквивалент можно распространить и на сложные соединения типа кислот, оснований и солей. Для указанных соединений характерна способность их к реакциям обмена, причем одна из обменивающихся частей представляет элемент, а именно: водород – в кислотах, металл – в солях и основаниях (за исключением аммонийных солей).

Эквивалентная масса сложного вещества, как и эквивалентная масса элемента, может иметь различные значения и зависит от того, в какую реакцию обмена вступает это вещество. Эквивалентная масса кислоты равна мольной массе (M) деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл. $\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{основность кислоты}$

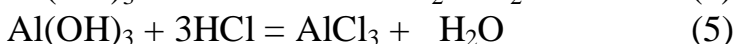
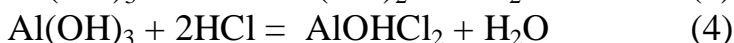
Например:



Эквивалентная масса H_2SO_4 в реакции (1) = 98г/моль, а в реакции (2) $M/2 = 98/2 = 49$.

Эквивалент основания равен молярной массе (M), деленной на валентность металла или число гидроксильных групп, способных к обмену, т.е. на кислотность основания. $\mathcal{E}_{\text{основания}} = M_{\text{основания}} / \text{кислотность основания}$

Например:



Эквивалентная масса $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакциях (3) равна $M/1 = 78\text{г/моль}$, в реакции (4) – $M/2 = 78/2 = 39\text{г/моль}$, в реакции (5) – $78/3 = 26\text{г/моль}$.

Эквивалент соли равен мольной массе, деленной на произведение валентности металла на число его атомов:

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = M.v./2 \cdot 3 = 332/6 = 55,3.$$

Эквивалентные данные позволили сформулировать закон

эквивалентов: **Все вещества взаимодействуют между собой в строго определенных эквивалентных соотношениях. (Рихтер)**

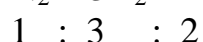
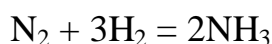
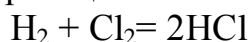
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}$$

Где m_1 и m_2 – массы веществ, \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 – соответственно их эквиваленты.

Законы газового состояния

Гей-Люссак (1808) экспериментально показал, что в химических реакциях, протекающих между газами, наблюдается всегда повторяющаяся закономерность, которая заключается в том, что «объёмы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объёмам получающихся» газообразных продуктов, как простые целые числа». Эта закономерность получила название закона объёмных отношений Гей-Люссака.

При получении водяного пара из водорода и кислорода: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ два объёма водорода без остатка реагирует с одним объёмом кислорода, образуя 2 объёма водяного пара. Следовательно, объёмные отношения 2:1:2. Такие отношения простых целых чисел можно наблюдать и в других реакциях:



Дальтон дал объяснение этим фактам, предполагая, что одинаковые объёмы разных газов при равных температурах и давлении содержат одинаковое число атомов (простых или сложных). Это означает, по Дальтону, что один атом водорода реагирует с одним атомом хлора. Если это так, то из одного объёма водорода и одного объёма хлора должен образоваться только один объём хлористого водорода, а это противоречит опыту, т.к. в действительности образуется не один, а два объёма HCl. Такое противоречие возникает в отношении всех реакций между газами. Это свидетельствует об ошибочных взглядах Дальтона о том, что невозможно образование молекул из одинаковых атомов, вопреки тому, что закон объёмных отношений прямо указывал на их существование.

Для объяснения закона Гей-Люссака необходимо было предложить, что:

1) любые газы (в том числе и простые вещества) состоят не из отдельных атомов, а из молекул.

2) В разных объёмах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

В 1811 году итальянским физиком Авогадро было высказано предположение, что в реальных объёмах любых газообразных веществ при одинаковых температуре и давлении содержится равное число молекул, которое вошло в историю, как закон Авогадро. Следовательно, Авогадро повторил идею о существовании молекул, составленных из одинаковых атомов, которая была высказана Ломоносовым более чем на полстолетия

раньше. Число молекул в одном моле вещества называется числом Авогадро: $6,0240 \cdot 10^{23}$.

С помощью числа Авогадро можно определить массу молекулы в граммах:

Например: масса молекулы H_2 равна $2,016 : 6,0240 \cdot 10^{23} = 3,35 \cdot 10^{-24}$ г.

Подобным образом рассчитывают и массу атома.

Для определения массы молекулы азота (N_2) $28,0134 : 6,0240 \cdot 10^{23} = 4,653 \cdot 10^{-23}$ г;

Массы атома (N) $14,0134 : 6,0240 \cdot 10^{23} = 2,326 \cdot 10^{-23}$ г.

Из закона Авогадро вытекают очень важные следствия:

Так как, равные объёмы газов при одинаковых физических условиях содержат одно и то же число молекул, то легко определить молярный объём газа (л/моль). Для этого молярную массу (M, г/моль) газообразных и парообразных веществ (н.у.) необходимо разделить на их плотность (г/л).

«Один моль любого газа занимает при нормальных условиях определенный объем, равный 22,4л.» - этот объём называется молярным.

Постоянство молярного объёма газов при нормальных условиях – из важнейших следствий закона Авогадро.

Следующее следствие: масса газа, занимающего определенный объём состоит из масс всех молекул, содержащихся в этом объеме. Массы различных газов, занимающих одинаковый объём, относятся между собой, как их молярные массы: $m_1/m_2 = M_1/M_2$.

Исходя из этого следствия, можно определить относительные плотности газов и молекулярные массы газообразных веществ.

Относительная плотность газа (D) – безмерная величина, показывающая во сколько раз молекула первого газа тяжелее молекулы второго.

Следовательно, $D = m_1/m_2$

Перепишем это уравнение так: $D = M_1/M_2$.

Таким образом, молекулярная масса газа (M1) равна его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молекулярную массу (M2) второго (стандартного) газа.

За стандартный газ принимают водород или воздух. Уравнения для расчета молекулярных масс газообразных веществ имеют вид:

По водороду $M_1 = D_H \cdot 2,016$.

По воздуху $M_2 = D_{воз} \cdot 29$.

Молярную массу газообразного вещества в единицах массы (г/моль) можно определить, исходя из молярного объема (22,4л/моль).

Например: при н.у. 0,714 кислорода занимает объём 0,5л. Тогда масса кислорода в объёме 22,4л будет равна 32г.

(x) Г.М. – 22,4л

0,714г – 0,5л.

$G.M._{(x)} = 0,714 \cdot 22,4 / 0,5 = 32$ г/моль.

Молекулярные массы газообразных веществ можно вычислить,

используя: закон Бойля-Мариотта: $pV = \text{const}$ (масса газа и температуры постоянны), закон Шарля – Гей-Люссака ($V_1 = V_0 \cdot T/T_0$); уравнение состояния идеальных газов, которое устанавливает связь между давлением, объёмом, температурой (P, V, T).

Обычно измерение объёмов газов проводится при физических условиях, отличающихся от стандартных (нормальных). Нормальными условиями являются $T_0 = 273,15\text{К}$, $p = 101,325\text{кПа}$ (1атм. или 760мм.рт.ст.). Для приведения газа к нормальным условиям (н.у.) пользуются уравнением, объединяющим законы Бойля-Мариотта и Шарля – Гей-Люссака.

$$PV = \frac{P_0 V_0 T}{273,15} \quad (1)$$

Откуда

$$V_0 = \frac{PV \cdot 273,15}{P_0 T} \text{ и } V_0 = \frac{P_0 V_0}{273,15} \quad (2)$$

Где $T = 273,15^\circ\text{C}$, V - объём газа при давлении P и температуре, V_0 – объём газа при стандартных давлении и температуре T_0 .

Если в уравнение (1) заменить отношение $P_0 V_0 / 273,15$ постоянной величиной R , то уравнение примет вид:

$$PV = R T \quad (3);$$

А для количества вещества ν (моль) – вид:

$$PV = \nu RT \text{ или } PV = m/M \cdot RT \quad (4)$$

Это уравнение получило название уравнение Менделеева-Клапейрона.

Из этого уравнения можно вычислить молярную массу газа:

$M = m / PV \cdot RT$, где R – универсальная газовая постоянная.

Если давление выражено в атм., а объём моля газа – в литрах, то

$R = 1 \cdot 22,4 / 273 = 0,082 \text{ л.атм./град.моль}$.

Если давление в мм.рт.столба, а объём в литрах, то

$R = 760 \cdot 22,4 / 273 = 62,36 \text{ л.рт.ст./град.моль}$. $R = 8,31431 \text{ Дж/град.моль}$.

Основные величины, применяемые в химии

В международной системе единиц (СИ) масса и количество вещества – не тождественные физические величины.

Массу вещества (m) выражают в единицах массы – в кг, г, или в атомных единицах (а.е.м.); $m = m_a \cdot N$, где m_a – масса одной частицы в кг, г или а.е.м., N – число частиц.

Единицей количества вещества является **моль**. Количество вещества это физическая величина, определяемая числом реально существующих в системе структурных единиц - атомов, ионов, молекул, радикалов и др.

Моль равен количеству вещества, содержащему столько структурных единиц, сколько содержится атомов в 0,012кг изотопа углерода-12.

В 0,012кг углерода содержится $6,0240 \cdot 10^{23}$ атомов ^{12}C . Массу изотопа углерода ^{12}C приравняли к 12 а.е.м., откуда 1а.е.м. равна 1/12 массы атома С-

12 или одной углеродной единице (1у.е.). Тогда, в 0,001кг (1г) содержится $6,0240 \cdot 10^{23}$ у.е. или а.е.м.

Число $6,0240 \cdot 10^{23}$, как известно постоянная Авогадро (N_A). Следовательно,

Моль – это количество вещества, составляющее число Авогадро ($N_A=6,0240 \cdot 10^{23}$) дискретных частиц (структурных элементов системы – моль атомов, моль системы и т.д.), безразмерная величина, представляющая массу атома, выраженную в углеродных единицах или в атомных единицах массы.

Масса атома равна произведению углеродной единицы массы на его относительную массу.

Масса 1 моль атомов (А) в единицах массы (г/моль) численно равна относительно атомной массе элемента.

Для хрома Cr масса 1 моль атомов равна 51,996г/моль [$A(\text{Cr})=51,996\text{г/моль}$] В одном моле вещества содержится всегда одно и тоже число атомов:

$$N_A - 6,0240 \cdot 10^{23} \text{ атомов.}$$

Относительная молекулярная масса вещества (Mr) – это также безразмерная величина, которая выражает массу молекул в углеродных единицах. Она складывается из относительных атомных масс химических элементов (Ar), составляющих молекулу.

Например, $Mr(\text{NaCl}) = 58,5$; в единицах массы $Mr(\text{NaCl}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{кг} \cdot 58,5 = 97,11 \cdot 10^{-27} \text{кг}$.

Молярная масса вещества (M) является величиной, связывающей массу и количества вещества: $M = m/v$ и $v = m/M$

Где m – масса вещества в граммах,

v – количества вещества в молях,

M – молекулярная масса в г/моль – постоянная величина для каждого данного вещества.

Для данного вещества молярная масса (M, г/моль) численно равна его относительной молекулярной массе.

Например: $Mr(\text{CuSO}_4) = 160$, а $M=160\text{г/моль}$.

Атомы в молекулах соединяются между собой согласно их валентности, поэтому, с одной стороны, исходя из формулы вещества, можно определить валентность атомов элементов. С другой стороны, формула химического соединения, как правило, составляется на основании валентности соответствующих элементов.

Валентность – это способность атомов элементов образовывать химические связи. Валентность определяется по числу связей, образованных данными атомами с другими. Атом водорода может образовывать с другими атомами только одну связь, поэтому его валентность принята за единицу. На основании этого, валентность азота в NH_3 равна 3, серы в H_2S – 2.

Так как не для всех элементов были получены соединения с водородом, то для определения валентности более целесообразными оказались кислородные соединения данного элемента можно определить его

валентность учитывая, что кислород всегда двухвалентен.

Лекция 2

Строение атома. Модели строения атомов. Квантовые числа, как параметры определяющие состояние электрона в атоме. Принципы заполнения орбиталей в атомах

Атом представляет собой сложную микросистему, состоящую из находящихся в движении частиц, и подчиняется законам, характерным для микромира.

Атом состоит из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов.

Первые указания о строении атома были получены при изучении процессов прохождения электрического тока через жидкости. Опыт Фарадея в тридцатых годах XIX в. навели на мысль о том, что электричество существует в виде отдельных единичных зарядов.

Величины этих единичных зарядов электричества были определены в более поздних экспериментах по пропусканию электрического тока через газы (опыты с так называемыми катодными лучами). Было установлено, что катодные лучи – это поток отрицательно заряженных частиц, которые получили название электронов

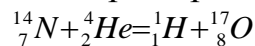
Прямым доказательством сложности строения атома было открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, называемое радиоактивностью (А.Беккерель, 1896 г.; М.Складовская-Кюри, П.Кюри, 1896-1899 г). Последующие исследования М.Кюри, П.Кюри и Резерфорда позволили установить, что радиоактивное излучение неоднородно и состоит из γ , β и α -излучения. γ -излучение – это электромагнитное излучение, сходное с рентгеновским излучением. β -излучение – поток быстро движущихся электронов. α -излучение – ионы гелия (He^{2+})

Одна из первых моделей строения атома была предложена английским физиком Э.Резерфордом (1911), который провёл опыты по исследованию прохождения α - частиц через металлическую фольгу. Он выдвинул гипотезу о планетарном строении атома, которая явилась фундаментом, на которой методами квантовой, а позднее – волновой механики строятся современные модели атомов.

Основная масса атома сосредоточена в очень малом объеме – положительно-заряженном ядре, вокруг которого движутся на относительно большом расстоянии электроны, причем их количество таково, что в целом атом электрически нейтрален.

Т.о., положительный ядерный заряд уравнивается отрицательным зарядом электронов. Величина заряда электрона равна $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл ($4,803 \cdot 10^{-10}$ электростатической единицы заряда). Обычно этот заряд принимают за условную величину, полагая заряд электрона, равным -1. масса электрона m , очень мала и составляет $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг.

Дальнейшие исследования привели к сложности строения ядра. В 1919 году Э. Резерфорд впервые разрушил ядро, превращая один элемент в другой. В лабораторных условиях осуществлена ядерная реакция:



Впервые в работах Д.Д. Иваненко (1932) было доказано, что атомное ядро состоит из протонов и нейтронов (нуклоны). Протон имеет положительный заряд, равный единице; нейтрон – электронейтрален, т.е. его заряд равен нулю. Их массы покоя соответственно равны 1,00812 и 1,00893 у.г.

Число протонов N_p определяет заряд ядра Z , от которого зависит число электронов в электронейтральном атоме, т.е. $N_e = Z$.

Химические свойства элементов зависят от количества и расположения электронов в их атомах. Поэтому заряд ядра является его важнейшей характеристикой, определяющей химические свойства элемента, и его порядковый номер в периодической системе Д.И. Менделеева.

Резерфорд, создавая свою модель атома, опирался на законы классической механики. Согласно законам классической механики центростремительная сила притяжения электрона противостоит центробежная сила, возникающая при вращении электрона вокруг ядра. Движение электрона объясняется равенством двух этих сил:

$$mv^2/r = e^2/r^2 \quad (1)$$

Согласно модели Резерфорда, электрон, двигаясь вокруг ядра, должен был бы, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. А это привело бы к тому, что электрон, исчерпав всю свою энергию, упал бы на ядро, что привело бы к исчезновению атома (материи).

Следовательно, основным препятствием к принятию модели атома Резерфорда было требование классической электродинамики непрерывного излучения энергии при движении электрона вокруг ядра, что несовместимо с устойчивостью атома.

Теория Бора

В 1913 году датский физик Н. Бор предложил свою теорию строения атома, не отрицая «планетарную» модель атома Резерфорда.

Теория Бора основывалась на законах квантовой механики, основоположником которой явился М. Планк в начале 20 века, который пришел к выводу, что энергия E излучается и поглощается отдельными порциями – квантами, пропорциональными частоте колебаний ν излучения:

$$E = h\nu \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота излучения.

На основании понятия о квантовании энергии, Н. Бор предложил свои постулаты:

1. Электрон вращается вокруг ядра только по дозволенным, стационарным орбитам (круговым). Момент количества движения на такой орбите квантован:

$$mvr = n \cdot h / 2\pi \quad (3)$$

где m – масса электрона, n – номер орбиты, h – постоянная Планка, r – радиус орбиты, mvr – момент импульса.

Первый постулат Бора позволяет рассчитать радиусы любых орбит. Если подставить выражение скорости в уравнение 1, можно рассчитать радиус орбиты:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m l^2} \quad (4)$$

$$\text{Величину } \frac{h}{2\pi}, \text{ обозначим через } \hbar \text{ получим уравнение } r = \frac{n^2 \hbar^2}{m l^2} \quad (5)$$

Радиус первой орбиты (Боровской) равен 0,53 А, что согласуется по порядку величины с известными радиусами атомов. Подставляя в это уравнение n , равные 1,2,3,4...., вычисляют радиусы различных квантовых орбит, по которым может двигаться электрон в атоме водорода. Первые три разрешенные орбиты атома водорода имеют следующие радиусы: $r_2 = 2,12\text{А}$, $r_3 = 4,77\text{А}$. Отношение $r_1 : r_2 : r_3$ равно 1:4: 9 или $1:2^2:3^2$.

2. При движении по стационарным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии.

3. Излучение или поглощение энергии происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu. \quad (6)$$

В атоме находящемся в основном состоянии, электрон движется по орбитам с наименьшим возможным радиусом, соответствующим квантовому числу $n=1$. Этой орбите соответствует наименьшая энергия и, следовательно, она наиболее устойчива. Когда атом поглощает энергию, электрон переходит на орбиту соответствующую большему квантовому числу, например, $n=2$.

Испускание света происходит тогда, когда электрон возвращается с орбиты с большим квантовым числом на орбиту с меньшим квантовым числом. Частота линий спектра атома водорода $\nu = \Delta E / h$, которые хорошо согласовались с экспериментальными значениями спектр, может быть только линейчатым (дискретным).

Таким образом, было объяснено существование серий линий спектра атома водорода. Переход электронов, в результате возбуждения на ближайшую к ядру орбиту ($n=1$), связан с образованием линий ультрафиолетовой области спектра; на вторую орбиту – видимых излучений, на последующие ($n=3,4,5$) – инфракрасного излучения.

Теория Бора не объясняла порядок распределения нескольких электронов по орбитам, не объясняла сложную структуру спектра многоэлектронных атомов элементов.

Чтобы глубже познать атом, требовалось изменить представление о природе движения электронов и других объектов микромира.

В 1916-1925гг Зоммерфельд (Германия) разработал теорию строения многоэлектронных атомов, которая явилась развитием теории Бора.

Предполагалось, что стационарные орбиты в атомах могут быть не только круговыми, но и эллипсоидными и могут разным образом располагаться в пространстве. С помощью этой теории объяснялись закономерности, характерные для спектров. Однако эта теория, также имела много недостатков: результаты расчета ряда спектральных характеристик (интенсивность спектральных линий и их мультиплетности) расчеты энергий электронов в многоэлектронных атомах не совпадали с экспериментальными данными.

Квантовая модель строения атома Волновая природа электрона

Теорию Бора сменила квантовая теория, которая учитывала волновые свойства электрона и других элементарных частиц, образующих атом.

В 1924 году де Бройль пришел к выводу, что каждая частица, имеющая массу покоя, при своем движении, обладает также волновыми свойствами, поэтому их поведение не может описываться законами классической механики.

Длина волны λ , возникающей при движении материальной частицы, зависит от массы покоя m , скорости v и определяется уравнением:

$$\lambda = h/mv$$

(где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Волны де Бройля позволили обосновать постулат Бора о квантовании момента количества движения электрона на атомной орбитали. Двойственная природа электрона, обладающего свойствами и частицы, и волны, приводит к тому, что его движение не может быть описано определенной траекторией. Квантовая механика рассматривает вероятность его пребывания в пространстве вокруг ядра. Пространство, в котором наиболее вероятно пребывание электрона называют атомной орбиталью (А.О.).

Для электрона невозможно одновременно измерить координату (положение) и скорость. Чем точнее измерена скорость, тем больше неопределенность в координате, и наоборот.

Принцип неопределенности Гейзенберга: $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h/2\pi$,

где Δp_x – неопределенность по величине импульса частицы электрона, Δx – неопределенность в положении частицы в пространстве.

Движущийся электрон может находиться в любой части пространства, окружающего ядро. Поэтому принято представление об электронном облаке с определенной плотностью отрицательного заряда.

Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона в данной части атомного пространства.

Чем прочнее электрон связан с ядром, тем более плотным по распределению заряда и меньшим по размерам должно быть электронное

облако.

Квантовые числа, как параметры, определяющие состояние электрона в атоме

Состояние электронов любого атома элементов характеризуется квантовыми числами. Их значения указывают место нахождения электрона в атоме.

Главное квантовое число

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и размеры электронных облаков, т.е. наиболее вероятное расстояние электрона от ядра: средний радиус электронного уровня.

Главное квантовое число n может иметь значения 1,2,3,4,5,6, 7; соответствующие энергетические уровни (электронные слои) обозначаются буквами K,L,M,N,O,P и Q.

При значении главного квантового числа, равного 1($n=1$), электрон находится на первом энергетическом уровне, расположенном на минимально возможном расстоянии от ядра. Общая энергия такого электрона наименьшая. Электрон, находящийся на наиболее удаленном от ядра энергетическом уровне, обладает максимальной энергией.

Орбитальное квантовое число

Электронные облака, согласно квантовомеханическим расчетам, отличаются не только размерами, но и формой. Форму электронного облака характеризует орбитальное или побочное квантовое число, которое может принимать значения от 0 до $(n-1)$.

Различная форма электронных облаков обуславливает изменение энергии электрона в пределах одного энергетического уровня, т.е. её расщепление на энергетические подуровни.

Энергетические подуровни обозначают буквами:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

обозначение s p d f q h

Например: при значении $n=1$, орбитальное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю ($l=0$). Электроны, расположенные на подобных орбиталях, называются s-электронами. Если $n=2$, то орбитальное квантовое число имеет два значения: $l=0$, $l=1$. Электроны, расположенные на орбиталях со значением $l=1$, называются p-электронами.

При $n=3$, орбитальное квантовое число имеет два значения: $l=0$, $l=1$. электроны, расположенные на орбиталях со значением $l=1$, называются p-электронами.

При $n=3$, орбитальное квантовое число имеет три значения: $l=0,1,2$.

Электроны, расположенные на $l=2$, называются d-электронами.

Следовательно, на третьем энергетическом уровне могут находиться s,p,d – электроны, которые образуют три подуровня 3s,3p,3d.

При $n=4$ орбитальное квантовое число принимает 4 значения $l=0,1,2,3$.

Электроны, расположенные на орбиталях, где $l=3$, называются f-электронами.

На 4 энергетическом уровне могут находиться s, p, d, f электроны, которые образуют 4 подуровня: 4s, 4p, 4d, 4f.

Магнитное квантовое число

Магнитное квантовое число m_l определяет ориентацию подуровня в пространстве. Каждый подуровень в уровне имеет столько вариантов ориентации, сколько значений имеет m_l . Магнитное квантовое число принимает значение от $+l$ до $-l$, включая 0.

Число возможных значений магнитного квантового числа равно $(2l+1)$.

Так, для $l=0$, магнитное квантовое число m_l имеет только одно значение $m_l=0$.

Если магнитного соответствующим перпендику

$= -1$. Три значения электронов, что в трёх взаимно

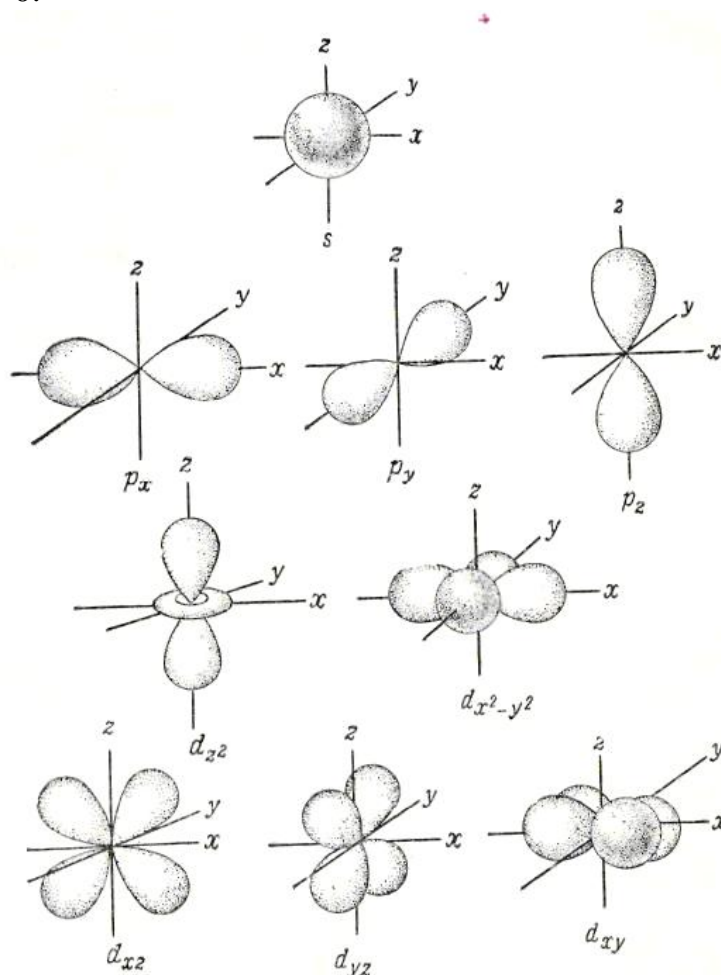


Рис.1. Формы p- и d-орбиталей

При $l = 2$, m_l имеет 5 значений: $m_l = +2$, $m_l = +1$, $m_l = 0$, $m_l = -2$, $m_l = -1$. Пять значений магнитного числа соответствуют пяти пространственным положениям d- электронных облаков.

При $l = 3$, m_l принимает 7 значений магнитного числа и 7 пространственных положений f – облаков. В отсутствие внешнего поля $(2l+1)$ все орбитали энергетически неразличимы (энергетически вырождены).

Для электрона характерно также вращение вокруг собственной оси, которое происходит в двух взаимнопротивоположных направлениях, поэтому кроме трёх характеристик состояния электрона, учитывается спиновый момент движения электрона m_s , принимающий значения $+1/2$ или $-1/2$. Спины электронов обозначают стрелками, направленными в противоположные стороны $\downarrow\uparrow$.

Спин – это собственный момент импульса электрона, не связанный с движением в пространстве. Для всех электронов абсолютные значения спина (s), всегда равно $1/2$. Так как спин электрона является величиной постоянной, его обычно не включают в набор квантовых чисел характеризующих движение электрона в атоме.

Принципы заполнения орбиталей в атомах

Так, как при химических реакциях ядра реагирующих атомов остаются без изменения (за исключением радиоактивных превращений), то химические свойства атомов зависят от строения их электронных оболочек.

В многоэлектронных атомах электрон движется не только в поле ядра, но и в поле других электронов. Влияние этого фактора приводит к тому, что энергия электронов, обладающих одинаковым n , но различными l , становятся различными. Поэтому энергия электронов в многоэлектронных атомах определяется значениями двух квантовых чисел n и l . При этом энергия возрастает, как с увеличением n , так и с увеличением l . Зависимость энергии от l становится тем более заметной по сравнению с зависимостью от n , чем больше электронов содержит атом. Состояние электронов, как было описано выше, можно описать набором квантовых чисел, но для полного объяснения строения электронных оболочек необходимы три основных положения:

1. Принцип Паули;
2. Правило Гунда;
3. принцип наименьшей энергии.

Поведение электронов в атомах подчиняется принципу «запрета», сформулированному в 1925г швейцарским ученым Паули: **В атоме не может быть двух электронов, у которых были бы одинаковыми все четыре квантовых числа.**

Согласно этому принципу, на одной орбитали, характеризуемой определенными значениями трёх квантовых чисел n , l , m_l могут находиться только два электрона, но с противоположными спинами, а именно

$$m_s = +1/2 \text{ и } m_s = -1/2.$$

Следствие принципа Паули: **Максимальное число электронов на**

каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа:

$$x = 2n^2$$

Максимальное число электронов на энергетическом подуровне определяется по формуле:

$$2(2l+1).$$

Следовательно, на s-подуровне ($l=0$) - 2электрона;

На p – подуровне ($l=1$) - 6 электронов;

На d – подуровне ($l=2$) – 10 электронов;

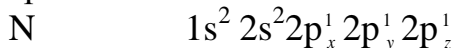
На f – подуровне ($l=3$) - 14 электронов.

Правило Гунда

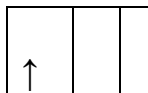
Электроны располагаются на одинаковых орбиталях таким образом, чтобы суммарный спин был максимален: **В пределах одного незавершенного подуровня электроны располагаются по одному в свободных атомных орбиталях (АО), ориентируя свои спины параллельно, при этом система понижает свою энергию.**

Таким образом, электроны, имеющие отрицательный заряд, вследствие отталкивания друг от друга стремятся занять, если есть возможность, разные квантовые ячейки.

Рассмотрим на примере атома азота варианты расположения электронов в трёх p-орбиталях:



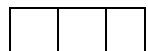
а) $\Sigma_s = 1/2$



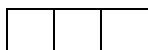
б) $\Sigma_s = -1/2$



в) $\Sigma_s = -1 1/2$



г) $\Sigma_s = 1 1/2$



Более предпочтительнее вариант г), т.к. для этого варианта сумма спинов максимальная. Сумма спинов электронов, находящихся в заполненных подуровнях (для атома азота $-1s^2$ и $2s^2$) всегда равна нулю, поэтому расчёт достаточно вести для азота для трёх 2p-электронов.

Из правила Гунда вытекает следствие: **При возбуждении атома один**

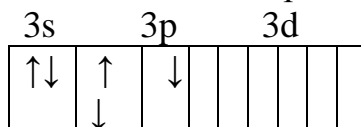
из спаренных электронов может переходить на вакантную орбиталь того же энергетического подуровня, но в пределах собственного энергетического уровня.

Пример 1. Составить электронную формулу атома серы и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей этого атома в нормальном и возбуждённом состояниях.

Решение. Электронная формула атома серы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

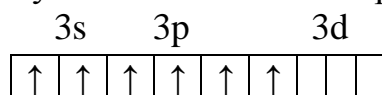
Валентными орбиталями в этом атоме являются орбитали внешнего (третьего) электронного слоя, т.е. 3s, 3p и незаполненные 3d-орбитали.

Графическая схема заполнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:



Электроны размещены в соответствии с правилом Гунда.

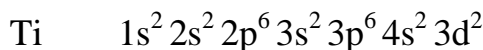
При затрате энергии один из 3s, 3p –электронов могут быть проведены на вакантные 3d-орбитали. При этом энергия возрастает, в результате возникающая электронная конфигурация ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$) соответствует возбуждённому состоянию атома серы



При этом число валентных электронов увеличивается, достигая максимума, соответствующего номеру группы. Для серы этот максимум равен шести, а в основном (нормальном) состоянии валентность равна двум (два неспаренных электрона).

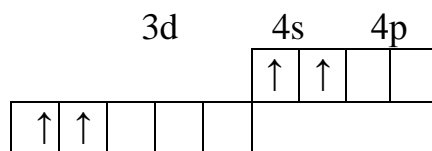
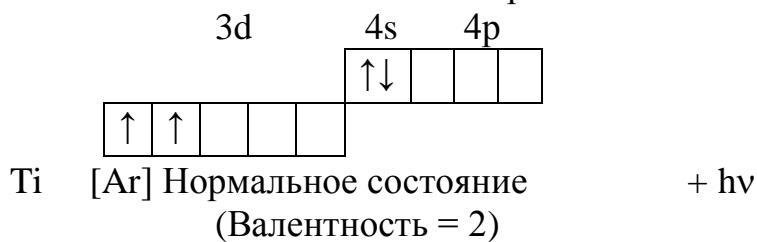
Пример 2. Составить электронную формулу атома титана и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей в нормальном и невозбуждённом состояниях.

Решение. Общая электронная формула



Или, заменив $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ в виде [Ar] $4s^2 3d^2$

$4s^2 3d^2$ относятся к валентным электронам.



S-электрон перешел на вакантную ячейку p-подуровня (того же энергетического слоя, хотя есть свободные 3d- орбитали.) Максимальная валентность равна 4.

Принцип наименьшей энергии

Каждая АО характеризуется определённой энергией, уровень которой зависит от n и l .

Орбитали заполняются электронами строго определённым образом в соответствии со стремлением к минимуму энергии. Орбитали во возрастанию энергии соответствующего им электрона располагаются в следующем порядке:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s \text{ и т.д.}$$

Электронами заполняется АО в соответствии с правилом Клечковского: **при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы $(n+l)$ к орбиталям с большим значением этой суммы; при одинаковых значениях этой суммы в первую очередь происходит заполнение орбиталей с меньшими значениями n .**

Пример. Объясните, почему раньше заполняется 4s, а 3d – позже?

4s	3d
$n = 4$	$n = 3$
<u>$l = 0$</u>	<u>$l = 2$</u>
$n + l = 4$	$n + l = 5$

Т.к. $n + l$ для 4s < 3d, 4s подуровень заполняется раньше.
2p или 3s?

2p	3s
$n = 2$	$n = 3$
<u>$l = 1$</u>	<u>$l = 0$</u>
$n + l = 3$	$n + l = 3$

Т.к. $n + l$ одинаковы для 2p и 3s подуровней, заполняется раньше второй энергетический уровень, а именно 2p-орбитали.

На уровнях 3d, 4p, 5s сумма $n + l$ равна 5. Поэтому, соответствие с правилом происходит сначала заполнение подуровней с меньшим значением n , т.е., 3d – 4p – 5s.

Лекция 3

Периодический закон и периодическая система в свете квантово-механической теории строения атома. Энергия ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность. Изменение кислотных и основных свойств

Периодический закон, периодическая система и ее структура

Открытие периодического закона химических элементов Д.И.Менделеева ознаменовало начало новой эпохи в развитии естественных наук, особенно химии и физики. В периодическом законе Д.И.Менделеев установил зависимость свойств химических элементов от их атомных масс: **«Свойства простых тел (веществ), а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов»(1869г.)**

В современной формулировке этот закон устанавливает зависимость свойств химических элементов и их соединений **от зарядов ядер их атомов.**

Д.И. Менделеев на основании этого закона систематизировал известные химические элементы и создал периодическую систему. Предшественники Менделеева объединяли между собой лишь химически сходные элементы в пределах разрозненных групп. Менделеев поставил цель изучить закономерности во взаимоотношении групп. Это позволило ему найти путь к раскрытию единства противоположностей в применении к химическим элементам, сделать периодическую систему предсказательной в исследовании материального мира. Периодическая система является графическим выражением периодического закона. Элементы располагаются строго в порядке возрастания зарядов ядер их атомов.

Периодической она называется потому, что основана на том, что химические свойства элементов являются **периодической функцией некоторой, однозначно определяемой, фундаментальной величины характерной для каждого элемента.**

Поэтому, если элементы расположить в порядке возрастания этой величины, то через определенные промежутки будут повторяться элементы, проявляющие в своих свойствах аналогию. В качестве такой величины Д.И.Менделеев и его предшественники принимали атомный вес. В настоящее время это расположение зависит от заряда ядра. Каждый элемент характеризуется своим зарядом ядра, который определяет место этого элемента в периодической системе, число в оболочке нейтрального атома и тем самым химические свойства элементов.

Каждому элементу приписали порядковый номер, т.е. число, показывающее, какое по порядку место оно занимает в непрерывном ряду элементов. Эти числа идентичны зарядам ядер.

Если расположить элементы в порядке возрастания зарядов их ядер, то в получившемся ряду элементов **периодически повторяются почти одни и те же свойства.**

Особенно это наглядно, если расположить элементы по рядам друг под другом. В результате элементы, обнаруживающие значительное сходство, окажутся расположенные один под другим.

Горизонтальные ряды, начинающиеся щелочным металлом и заканчивающиеся инертным газом, называются периодами. Это последовательный ряд элементов, в атомах которых происходит заполнение одинакового числа квантовых слоев. При этом номер периода элемента совпадает со значением главного квантового числа n внешнего слоя.

Различают два вида периодов: малые и большие. Первые три периода – малые – содержат соответственно 2, 8, 8 элементов, которые названы типическими, и их свойства типичны для элементов, расположенными под ними. Остальные периоды, содержащие 18 и более элементов, называются большими. Они содержат два ряда (четный и нечетный).

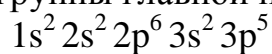
Если главное квантовое число определяет положение элемента в периоде, то побочное, магнитное и спиновое квантовое число определяют положение элемента в соответствующей группе периодической системы. Группы – это вертикальные столбцы. Подразделение элементов на группы производится по числу валентных электронов. В соответствии с максимальным числом электронов на внешнем слое элементы в периодической системе подразделены на 8 групп. Элементы, находящиеся в этих группах не строго аналогичны уже находящимся в этих столбцах элементам. Сходство проявляется в отношении максимальной валентности, соответствующей номеру группы. Группы разделены на подгруппы – на главную, в которую входят элементы малых и больших периодов; на побочные, которые представлены элементами только больших периодов.

Элементы, расположенные в одной и той же подгруппе, обнаруживают наибольшее сходство. Это прямые аналоги. **Они имеют сходную электронную конфигурацию валентного слоя.** Они не только образуют соединения одинаковой формы, но сравнимы по силе проявления кислотных или основных свойств. При переходе от одного элемента к другому в группах и подгруппах наблюдается не простое повторение этих свойств, а их более или менее отчетливо выраженное **закономерное изменение.**

Физический смысл деления групп на подгруппы является различная природа валентного слоя: у элементов главных подгрупп валентными являются **электроны наружного слоя**; у элементов побочных подгрупп одинаковыми по строению являются электронные конфигурации внешнего и предвнешнего слоёв.

Пример 1. Сравнить электронные конфигурации элементов одной и той же группы, но разных подгрупп на примере хлора и марганца.

${}_{17}\text{Cl}$ -элементы III периода VII группы главной подгруппы.



$3s^2 3p^5$ – наружный валентный слой.

${}_{25}\text{Mn}$ – элемент побочной подгруппы находится в IV периоде. Его 25 электронов распределяются на четырёх слоях $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

На третьем уровне не насыщена 3d-оболочка. Число электронов на 3d-

оболочке равно номеру группы элемента VII минус два, т.е. $5s$ или $3d^5$. Т.о. х положение в одной и той же группе объясняется одинаковым максимальным числом валентных электронов – соответствующим номеру группы.

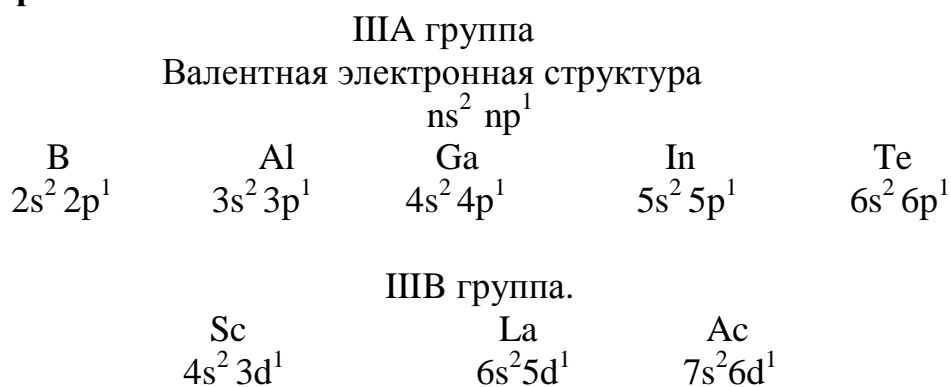
Элементы, атомы которых завершают заполнение своей электронной оболочки на s-подуровне, называют s-элементами (IA, IIA группы).

При дальнейшем увеличении заряда ядра начинает заполняться p-подуровень. Элементы, атомы которых завершают заполнение электронных оболочек на p-подуровне, называются p-элементами (IIIA- VIIIA группы).

К d-элементам относятся элементы атомы которых завершают заполнение электронных оболочек на d-подуровне. (побочные подгруппы I- VIII). f-элементы, атомы которых завершают электронные оболочки на f-подуровне и располагаются либо в семействе лантаноидов, (шестой период) либо в семействе актиноидов (седьмой период).

Теория строения атома показывает, что **физический смысл периодического закона заключается в том, что периодически повторяются сходные валентные электронные структуры атомов, что является причиной периодичности свойств элементов и их соединений.**

Пример 2:



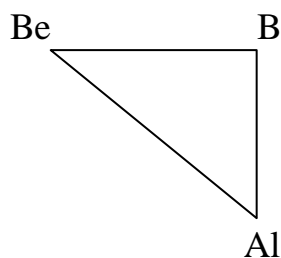
Внутри подгруппы они все являются электронными аналогами, поэтому они сходны по физическим и химическим свойствам. Элементы разных подгрупп аналогами не являются.

Периодичность изменения свойств атомов элементов

В пределах периода и подгрупп наблюдаются определенные закономерности. Изменения свойств элементов в периодической системе можно проследить в трёх основных направлениях: горизонтальном, вертикальном и диагональном.

В горизонтальном направлении с увеличением порядкового номера элементов по периоду слева направо происходит нарастание неметаллических свойств. В вертикальном направлении сверху вниз по подгруппам у s и p-элементов возрастают металлические свойства. Поэтому в нижнем углу периодической системы находятся наиболее типичные металлы, правый угол – область наиболее типичных неметаллов. Отсюда диагональное направление - из левого верхнего угла системы к правому

нижнему – связывает элементы, проявляющие аналогию свойств. Например, «треугольник».



Be близок к Al: оксиды и гидроксиды их амфотерные; сближение свойств можно наблюдать у B и Sc и т.д.

Периодичность свойств атомов элементов можно проследить на самых разных их характеристиках. К числу таких свойств относятся атомные и ионные радиусы, потенциалы ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, валентность и другие свойства.

Важной характеристикой являются радиусы атомов или ионов, величины, которые находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов.

Атомные и ионные радиусы

Вследствие волновой природы электрона атом не имеет строго определенных границ. Поэтому невозможно определить их абсолютные значения. Радиусы можно рассматривать как некоторые эффективные величины, т.е. практически приходится рассматривать радиусы атомов, связанных друг с другом тем или иным типом химической связи.

В периодах слева направо радиусы атомов уменьшаются. При переходе к следующему периоду радиусы атомов возрастают за счет появления нового энергетического уровня, и далее уменьшаются. Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, т.к. у них происходит заполнение внешнего квантового слоя.

В больших периодах элементы d и f – семейства имеют близкие радиусы атомов; появившиеся внутренние d и f – орбитали экранируют ядро и ослабляют его влияние на внешние электроны атомов. Экранирующее действие d и f орбиталей получили название d и f-«сжатие». Оно и является причиной монотонного, замедленного уменьшения размера атомов с ростом порядкового номера.

В подгруппах элементов радиусы атомов с увеличением порядковых номеров сверху вниз увеличиваются.

Однако, это увеличение радиусов более характерно для главных подгрупп s и p-элементов. В побочных подгруппах сказывается влияние d и f-сжатия. Атомные и ионные радиусы d-элементов V и VI периодов данной подгруппы почти одинаковы. Это объясняется тем, что увеличение радиуса за счет возрастания числа электронных слоев компенсируется 4f-сжатием. (заполнение 4f –подслоя у d-элементов VI периода). Имея аналогичную

структуру валентных электронных слоёв и почти одинаковые радиусы, элементы данной подгруппы V и VI близки по свойствам.

Радиусы положительных ионов меньше радиусов отрицательных ионов. Они изменяются в пределах периода и в группах аналогично изменению атомных радиусов.

Энергия ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность

Химическая природа элемента, его окислительно-восстановительная способность характеризуется способностью атома терять или присоединять электроны.

Энергия ионизации – это энергия отрыва электрона от атома с превращением его в положительно заряженный ион.

Мерой энергии ионизации элемента является его **ионизационный потенциал**, представляющий собой наименьшее напряжение в вольтах, необходимое для отрыва электрона и удаления его на бесконечно большое расстояние. Потенциал ионизации (I), выраженный в вольтах (В), численно равен энергии ионизации, выраженной в электрон вольтах, (эВ/ат.) или в кДж/г.-атом.

Для удаления первого электрона потребуется меньше затраты энергии (I_1). Для удаления каждого последующего электрона требуется больший потенциал ионизации, поэтому последовательные $I_2, I_3 \dots$, возрастают, т.к. электроны отрываются уже не от нейтральной частицы, а от положительно заряженного иона.

Потенциал ионизации зависит от заряда ядра и радиуса атома или иона. Изменение ионизационного потенциала вдоль периодов связано с периодическим возрастанием и убыванием прочности связи электрона. Наименее прочная связь электрона с ядром в атомах щелочных металлов, причем она тем меньше, чем больше радиус атома элемента.

Наибольшие потенциалы ионизации имеют инертные газы. Это связано с устойчивой электронной конфигурацией ($ns^2 np^6$).

Экранирующее действие d-орбиталей сказывается и на близости значений ионизационных потенциалов у элементов побочных подгрупп. Малое число электронов во внешней оболочке d и f-элементов (не больше двух) указывает на то, что они являются металлами, поэтому способны только отдавать электроны, при этом в первую очередь отрываются только s-электроны.

В подгруппах s и p –элементов (главные подгруппы) с увеличением порядкового номера элемента потенциалы ионизации уменьшаются (увеличиваются радиусы); в подгруппах d-элементов свои особенности – при увеличении заряда ядра потенциалы ионизации возрастают (влияние d и f сжатия).

Потенциал ионизации зависит и от электронной конфигурации атома или иона.

Полностью или наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью. На участках кривой значений энергии ионизации наблюдаются максимумы у атомов инертных газов, минимум у щелочных металлов, и небольшие максимумы для элементов с полностью, или наполовину заполненными подслоями s^2 (Be, Mg, Zn); p^3 (N, P, As); d^3 (Mn, Fe, Re) см. рис.1.

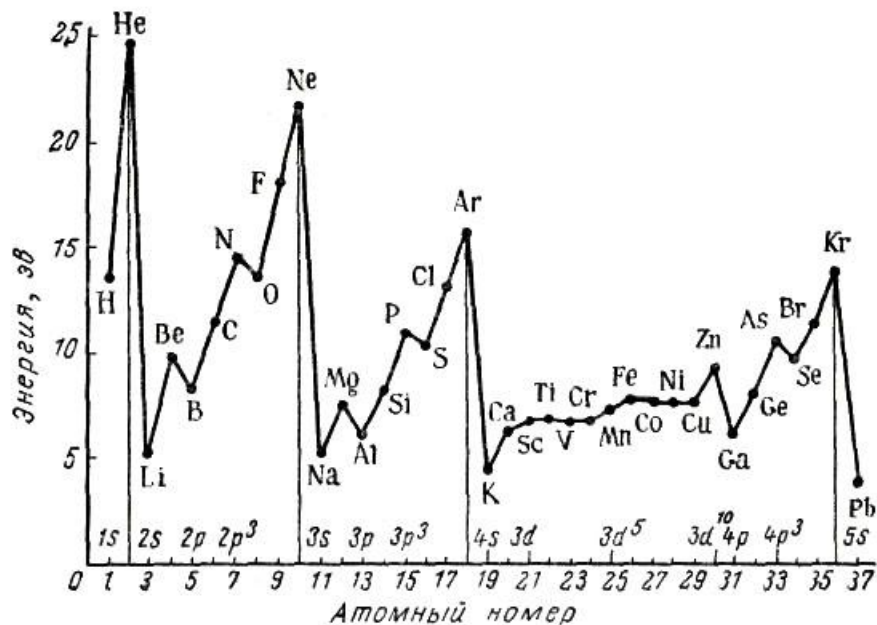


Рис.1. Кривая ионизационных потенциалов элементов.

В главных подгруппах наблюдается явление внутренней вторичной периодичности, а поэтому изменение свойств элементов (потенциал ионизации, атомные радиусы и другие характеристики) происходит не монотонно. Рассмотрим на примере IVA группы:

Si-Ge-Sn-Pb.

У атома кремния размер атома выше в сравнении с углеродом, и соответственно у него меньше ионизационный потенциал. Германий, который в периодической системе расположен после элементов d-семейства, за счет внедрения d^{10} –электронов испытывает влияние «d-сжатия», а это повлияет на значение его ионизационного потенциала, в сторону его увеличения. У олова, следующего элемента этой подгруппы, строение аналогично германию (заполнение d-орбитали), но у атома олова больший размер радиуса атома и, соответственно, меньшая величина ионизационного потенциала. У следующего за оловом элемента свинца, кроме d-орбиталей заполнены электронами f-орбитали, что приведет к относительному сжатию атома свинца, а это увеличит потенциал по сравнению с потенциалом олова.

Энергия сродства к электрону

Атомы элементов, имеющих на внешнем уровне 4,5,6,7 электронов, обладают способностью кроме потери электронов, с большой легкостью присоединять электроны, переходя в отрицательно заряженные ионы.

Причем это тенденция к приёму электронов усиливается в периодах слева направо, а в главных подгруппах снизу вверх.

Количество энергии, которое выделяется или поглощается при присоединении электрона к нейтральному атому называется **средство к электрону**. Средство к электрону является мерой окислительной активности атома: чем больше средство к электрону, тем более сильным окислителем он является. В периоде слева направо величины средства к электрону увеличиваются. Наибольшим средством к электрону обладают р-элементы VII группы. В главных подгруппах с увеличением заряда ядра элементов средство к электрону падает. Единицами измерения средства к электрону являются также эВ/атом или кДж/моль.

Для общей оценки способности атомов присоединять или отдавать электроны, введено понятие электроотрицательность.

Электроотрицательность – величина, равная полусумме энергии ионизации и средства к электрону и характеризуют способность атома присоединять или отдавать электроны при образовании химической связи.

$$\text{Э.О.} = \frac{\sum I + E}{2}$$

Чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее выражены его окислительные свойства.

Приняты значения относительной электроотрицательности (ОЭО). За единицу принята электроотрицательность лития. Шкала электроотрицательности охватывает значения от 0,7 для цезия до 4,0 для фтора. Фтор наиболее электроотрицательный элемент, на втором месте стоит кислород, а на третьем – азот и хлор. В периодах слева направо по мере усложнения электронных структур атомов наблюдается повышение электроотрицательности. Наименьшие ее значения имеют s-элементы I-группы, а наименьшими - р-элементы VII группы. В главных подгруппах ОЭО с ростом атомного номера уменьшается. (Например: в VI группе самый электроотрицательный элемент кислород; в VII группе – фтор, в V группе – азот и т.д.)

Чем более противоположны по значению электроотрицательности два элемента, тем сильнее их стремление образовывать химические связи друг с другом.

Изменение кислотных и основных свойств

Рассмотрим, как изменяются свойства соединений элементов в периодической системе на примере оксидов, гидроксидов, гидридов элементов III и IV периодов.

Na	Mg	Al	Si	P	S
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄
Сильное основание	основание средней	амфотерный гидроксид	Слабая кислота	Кислота средней	Сильная кислота

силы

NaH (MgH₂)_n (AlH₃)_n
 Твёрдые солеподобные
 гидриды

силы

SiH₄ PH₃ H₂S HCl
 газообразные гидриды

Т.о., в ряду слева направо изменяются характер элемента: усиливаются металлические свойства, возрастает валентность по кислороду, а вместе с этим изменяется характер образуемых ими соединений.

В ряду уменьшаются радиусы ионов, образующих гидроксиды, заряды их увеличиваются, и в группировке Э-ОН связь Э-О становится менее полярной, а связь О-Н более полярной. За счет этого ослабевают основные свойства гидроксидов, усиливаются кислотные.

В следующем периоде первый элемент опять образует сильное основание, и порядок изменения свойств гидроксидов повторяется.

В больших периодах в связи с заполнением d-орбиталей, его экранирующим влиянием на ядро, имеет место внутренняя периодичность.

В пределах одной декады d-элементов устойчивая степень окисления сначала увеличивается, (рост числа неспаренных d-электронов), а затем к концу четного ряда большого периода падает (возрастает вероятность формирования d¹⁰ – конфигурацией, т.е. число неспаренных электронов падает).

Например, в IV периоде максимальная степень окисления Sc, Ti, V, Cr, Mn совпадает с номером группы, тогда как в группе у Fe-Co-Ni она снижается до 6,3,2.

d-элементы могут проявлять и более низкие степени окисления. В этой степени окисления для них характерны гидроксиды основного характера, в промежуточной степени окисления – амфотерные свойства. В высшей степени окисления они образуют гидроксиды кислотного характера, проявляя сходство с элементами соседних главных подгрупп. Лишь с середины большого периода закономерно возрастают неметаллические свойства элементов, и заканчивается нечетный ряд большого периода галогеном – активным неметаллом. Валентность по водороду достигает максимум в IV группе, а затем падает.

Изменения химических свойств элементов и их соединений в пределах групп тоже имеют свои особенности и интересные закономерности. Номер группы, как указывали выше, соответствует наибольшей степени окисления элементов.

Д.И. Менделеев характеризовал значение высшей валентности элементов на основании их соединений с кислородом. Значение валентности по кислороду по группам возрастает от 1 до 8. Восьмая группа должна характеризоваться формой ЭО₄ высшего солеобразующего оксида. Однако, эта форма оксида характерна лишь для двух элементов: осмия и рутения.

Эти два элемента во многих физических и химических свойствах сходны с 7 другими элементами: Fe, Co, Ni, Rn, Pd, Ir, Pt, образуя родственную группу. VIII A группа представлена инертными газами с

устойчивой электронной конфигурацией ($ns^2 np^6$ и ns^2 - для гелия). В настоящее время доказана несостоятельность существовавшего представления о полной неспособности инертных газов к химическому взаимодействию: получены непрочные соединения их со ртутью, доказана возможность существования соединений с водородом, с галогенами, с кислородом, с органическими веществами. При рассмотрении элементов, принадлежащих к одной и той же группе, обнаруживается аналогия **в формах высших солеобразующих окислов** и отличие в принадлежности к той или иной подгруппе. Наибольшее сходство обнаруживают элементы и соответственно формы их соединений, которые расположены в одной и той же подгруппе. Они не только образуют соединения одинаковой формы, но сравнимы по силе проявления кислотных и основных свойств, и, **что очень важно, в них заметны и закономерные различия** в свойствах.

Рассмотрим изменения свойств гидроксидов сверху вниз в главной подгруппе V группы.

HNO_2	H_3PO_3	$\underline{As(OH)_3}$	$\underline{Sb(OH)_3}$	$Bi(OH)_3$
Кислота	кислота	амфотерные свойства		основание
		(H_3AsO_3)	$H_3SbO_3)$	

Происходит изменение свойств гидроксидов от кислотных через амфотерные к основным (для сравнения взяты соединения при одинаковом заряде с увеличением радиусов ионов).

Таким образом, в главных подгруппах периодической системы основной характер гидроксидов увеличивается параллельно возрастанию электроположительного характера образующих их элементов. Наиболее сильные основания являются производными наиболее электроположительных элементов.

Кислотный характер летучих бинарных водородных соединений возрастает для элементов главных подгрупп периодической системы параллельно с увеличением электроотрицательного характера, связанных с водородом элементов в каждом ряду слева направо; в группе наоборот, кислотный характер этих соединений возрастает сверху вниз.

(В ряду HF, HCl, HBr, HI – самая сильная кислота HF ; в ряду H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te – самая сильная кислота H_2Te), что объясняется с точки зрения теории Косселя, увеличением радиусов отрицательных ионов: **Чем больше радиус отрицательного иона, тем легче оторвать ионы водорода.**

Сила кислородных кислот зависит не только от положения элемента в периодической системе, но и от различных других факторов.

При сравнении между собой кислот аналогичного состава, содержащие кислород, можно руководствоваться правилом, что сила кислот в одном и том же ряду периодической системы возрастает слева направо: ($H_2SiO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, HClO_4$) - убывает в пределах одной и той же группы сверху вниз ($HClO_3, HBrO_3, HIO_3$).

Эти правила не распространены на побочные подгруппы.

Лекция 4

Химическая связь в молекулах. Строение и свойства молекул. Виды химической связи. Ковалентная связь. Валентность элементов. Свойства ковалентной связи

Учение о химической связи занимает центральное место в современной химии. Без понимания природы взаимодействия атомов нельзя понять многообразия химических соединений, причин их образования и реакционной способности. От характера сил, действующих между атомами элементов, зависят и свойства образующих веществ: механические, оптические, электрические и др. В сущности все свойства тел непосредственно связаны с особенностями химической связи в них. Например, зависимость электрических свойств от типа связей в них в самых общих чертах обнаруживается в электропроводности. Среди проводников электрического тока различают проводники 1-го и 2-го рода по механизму прохождения тока. В проводниках 1-го рода (металлы, сплавы, некоторые интерметаллические соединения) прохождение тока обуславливается перемещением электронов и не связано с переносом частиц самого вещества. Хорошая электронная проводимость этих тел - следствие металлической связи в них. Проводники 2-го рода - соли, некоторые оксиды и гидроксиды - неэлектропроводны в твердом состоянии, но проводят ток в расплавленном виде. Носителями зарядов в них являются ионы, которые в расплаве приобретают подвижность. Прохождение тока через расплавы таких веществ сопровождается их разложением (электролиз). Этот механизм проводимости характерен для соединений с ионной связью. Известны неметаллические вещества с электронной проводимостью, возбуждаемой нагреванием, освещением и другими энергетическими воздействиями. Это полупроводники. В подавляющем большинстве они состоят из атомов с ковалентной связью между ними. Вещества, не являющиеся проводниками имеют молекулярное строение. Это преимущественно соединения неметаллических элементов друг с другом. Между атомами в них действуют ковалентные связи, а межмолекулярное взаимодействие обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. Среди прочих типов связей наиболее распространены водородная и донорно-акцепторная, которая может рассматриваться как разновидность ковалентной связи.

На протяжении XIX в. одна за другой предпринимались попытки создания единой теории химической связи. Гравитационная теория Бергмана - Бертолле сменилась электрохимической концепцией Берцелиуса (1810). Возникшая в 40-х годах XIX в. формалистическая теория типов Дюма - Жерара уступила место учению о химическом строении вещества А. М. Бутлерова (1861), составившему теоретическую основу органической химии. В 1852 г. Франкланд ввел понятие валентности, численно выражающей способность атома данного элемента вступать в соединение с определенным числом атомов другого элемента.

Большим стимулом развития теории химической связи послужило открытие электронного строения атома. Оно утвердило представление об электрической природе сил химического сродства. Заполненная

восьмиэлектронная внешняя оболочка атома стала критерием его химической инертности, а мерой химической активности - стремление к образованию внешнего электронного слоя, имитирующего оболочку атома благородного газа. Это могло осуществиться присоединением или отдачей части валентных электронов атома с превращением его в отрицательно или положительно заряженный ион. Последующее электростатическое притяжение разноименных ионов обуславливало ионную, или электровалентную, связь между ними (ионная теория Косселя, 1916).

В теории Льюиса - Лэнгмюра (1916-1918) стремление к электронному октету (дублету у водорода) удовлетворялось образованием общей пары (или нескольких пар) электронов, принадлежавшей обоим атомам. Эту связь назвали ковалентной, или атомной. Изображая точками электроны внешнего слоя атомов, можно представить строение молекул хлора, азота, углекислого газа и ацетилена по Льюису следующим образом:



Ковалентная связь

Начало одному из методов было положено работой В. Гейтлера и Ф. Лондона (1927). Они впервые объяснили природу сил в молекуле водорода. В 30-х годах эти идеи были развиты Слейтером и Полингом для многоатомных молекул. Их представления получили название - спиновая теория валентности, или метод электронных пар. Параллельно с указанным плодотворно развивается другой подход к объяснению ковалентной связи, получивший название метода молекулярных орбиталей (Гунд, Милликен, Хюккель, Леннард-Джонс, Коулсон).

Спиновая теория валентности (метод электронных пар). В 1927 г на базе квантовомеханических представлений были впервые рассчитаны основные параметры молекул водорода - длина связи (расстояние между ядрами атомов водорода) и энергия связи Н-Н. Найденные значения ($r_{\text{H-H}} = 0,87 \overset{0}{\text{Å}}$ и $E_{\text{H-H}} = 72,3 \text{ ккал/ моль}$) впоследствии уточнялись. Позднее, в 1960 г. в США были сделаны более точные вычисления тех же констант (с использованием вычислительных машин). Эти результаты практически совпали с опытными: $r_{\text{H-H}} = 0,74 \overset{0}{\text{Å}}$ и $E_{\text{H-H}} = 103 \text{ ккал/ моль}$).

На рис. 1 представлены результаты квантовомеханического расчета сил притяжения (-f) и отталкивания (+f) между двумя атомами водорода с антипараллельными спинами электронов при их сближении. К неподвижному атому *A* по прямой *BA* приближается атом *B*.

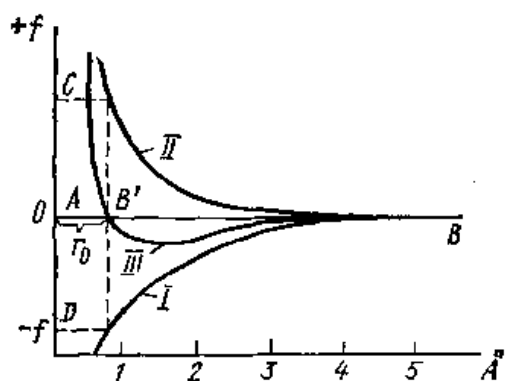


Рис. 1 Схема сил притяжения и отталкивания между двумя атомами водорода

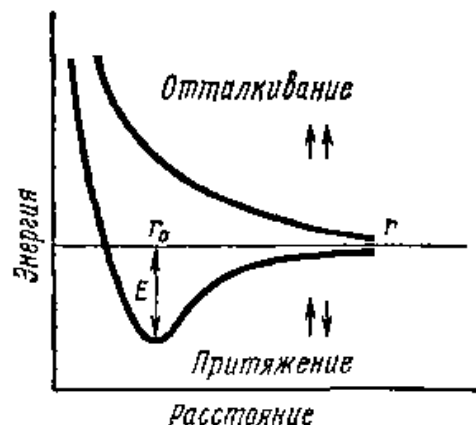


Рис. 2. Кривые энергии связи при образовании молекулы водорода

Кривая I показывает нарастание сил притяжения при сокращении межъядерного расстояния, кривая II - нарастание сил отталкивания, кривая III результирующая. Когда атом *B* попадает в положение *B'*, то сила притяжения его к атому *A* уравнивается силой отталкивания ($DB' = B'C$), кривая III пересекает нулевую ось. Попытка дальнейшего сближения атомов встречает сопротивление резко возрастающих сил отталкивания. Равенству сил притяжения и отталкивания соответствует минимальная энергия системы, а следовательно, и наиболее устойчивое ее состояние.

Изменение энергии двух сближающихся атомов водорода в зависимости от спинов их электронов изображено на рис. 2. Видно, что при сближении двух атомов, спины электронов которых параллельны, их суммарная энергия увеличивается. В этом случае между атомами возникает нарастание силы отталкивания. Если же электроны атомов водорода обладают противоположно направленными спинами (антипараллельными), то при сближении атомов уменьшается энергия системы, которая достигает минимального значения при межъядерном расстоянии $r_0 = 0,74 \text{ \AA}$. Это уменьшение энергии связано с образованием молекулы H_2 - системы энергетически более выгодной по сравнению с изолированными атомами водорода: $2\text{H} = \text{H}_2 + 103 \text{ ккал}$.

Строго говоря, истинная энергия связи $\dot{A}_{\text{H-H}}$ несколько больше 103 ккал/моль. Опытное значение энергии диссоциации молекул H_2 действительно ~103 ккал/моль. Однако надо учесть, что в основном состоянии эти молекулы обладают так называемой нулевой энергией колебания ядер, равной примерно 6 ккал/моль. Поэтому на разрыв молекул на атомы затрачивается не полная энергия связи, а на ~6 ккал меньше, так как при этом используется наличная нулевая энергия. Таким образом, действительная энергия связи Н - Н -109 ккал/моль. Этому значению отвечает минимум на кривой рис. 2. Попытка сблизить или отдалить атомы в молекуле связана с затратой энергии.

Итак, анализ квантовомеханического расчета взаимодействия двух атомов Н показывает, что необходимым условием образования ковалентной связи является противоположное направление спинов единичных (неспаренных) электронов, принадлежащих различным атомам. Антипараллельность спинов приводит к специфическому взаимодействию - перекрыванию электронных облаков обоих атомов, в результате чего возникает суммарное электронное облако с наибольшей плотностью отрицательного заряда между ними. Благодаря этому происходит притяжение положительно заряженных ядер друг к другу, сопровождающееся уменьшением энергии системы, т. е. возникает химическая связь (рис. 3).

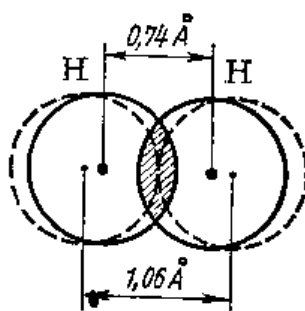


Рис. 3. Перекрывание электронных облаков в молекуле водорода

При сближении атомов Н, спины электронов которых параллельны, плотность электронного облака между ними падает до нуля - положительно заряженные ядра отталкиваются, и химической связи не возникает. Электронное строение атомов Н с антипараллельными спинами электронов принято изображать с помощью атомных орбиталей: $\text{H } 1\uparrow$ и $\text{H } 1\downarrow$. Молекула H_2 изображается так: $\text{H}\uparrow\downarrow\text{H}$, что соответствует записи $\text{H} : \text{H}$ (по Льюису) или $\text{H}-\text{H}$ (валентная черточка эквивалентна общей паре электронов).

Валентность элементов

В настоящее время различно определяют понятие валентности. Уточним это понятие в соответствии с разными видами взаимодействия атомов. Речь будет идти о ковалентности, численное значение которой определяется «числом ковалентных связей, которые образует атом». В дальнейшем термин «валентность» мы сохраним за понятием «ковалентность».

Из спиновой теории валентности вытекает, что образовать ковалентную связь способны только неспаренные электроны. Они и определяют число связей данного атома с другими, а следовательно, и валентность. Рассмотрим валентность элементов второго периода системы элементов, пользуясь табл. 1.

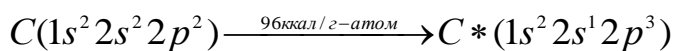
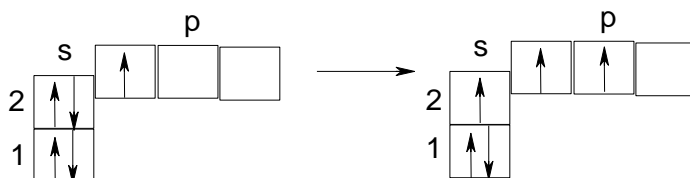
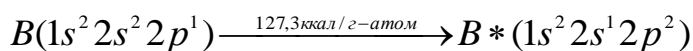
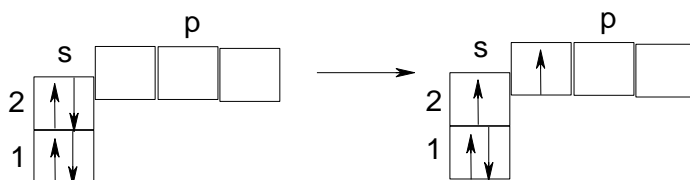
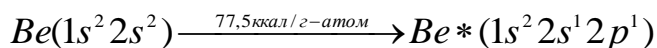
Таблица 1

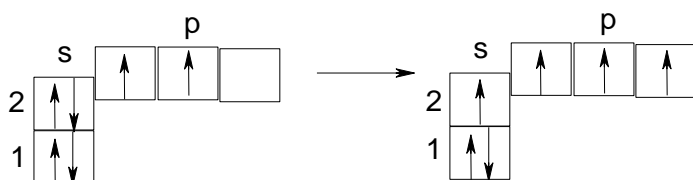
Электронные формулы атомов элементов № 3-10 и распределение по квантовым ячейкам электронов внешнего слоя, определяющих валентность

атомов в нормальном состоянии (энергетически наиболее низком)

Элемент	Электронная формула	Подуровни					Число неспаренных электронов
		1 s	2 s	2 p			
Li	$1s^2 2s^1$	↑↓	↑				1
Be	$1s^2 2s^2$	↑↓	↑↓				0
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	↑↓	↑↓	↑			1
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	↑	↑		2
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Существование молекул Li_2 , HF, H_2O и NH_3 подтверждает валентность 1 у лития и фтора, 2 у кислорода и 3 у азота. В таблице видно, что для изолированного атома углерода основным является двухвалентное состояние, для бора - одновалентное, а бериллий оказывается нульвалентным. Между тем для этих трех элементов указанная валентность нехарактерна, в соединениях они бывают соответственно четырех-, трех- и двухвалентны (CCl_4 , BCl_3 , $BeCl_2$). Образование соединений, в которых атомы проявляют высшую валентность, требует энергетического возбуждения последних с переходом электрона на более высокий энергетический подуровень. В общем случае это происходит тогда, когда затрата энергии, необходимой для перевода атома в возбужденное состояние, с избытком компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химической связи:





Сложнее механизм возбуждения у кислорода и азота, что связано с отсутствием незаполненных квантовых ячеек во втором квантовом уровне их атомов. Образованию соединений трехвалентного кислорода и четырехвалентного азота предшествует ионизация их атомов - потеря одного из электронов (Сыркин, Дяткина, Карапетьянц, Полинг и др.). Для озона Полинг предлагает следующую электронную структуру:



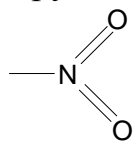
Центральный атом кислорода напоминает по конфигурации атом азота - он отдал один спаренный 2р-электрон одному из крайних атомов кислорода и стал трехвалентным. Отсюда заряды (+) и (-). Таково же происхождение четырехвалентного азота в азотной кислоте:



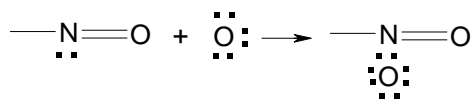
Из-за перехода одного 2 s-электрона от атома азота к атому кислорода появляются четыре неспаренных электрона в атоме азота, образуются четыре ковалентные связи и одна ионная, а в сумме - пять связей. Возможен и другой подход к объяснению валентности азота в азотной кислоте и в ее соединениях.

Известно, что атом азота имеет на внешнем электронном слое пять электронов. Распределение электронов по энергетическим уровням выражается схемой: $1s^2 2s^2 2p^3$.

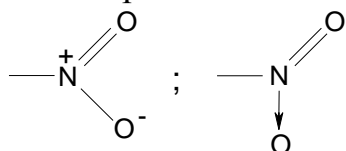
При образовании соединений с участием атомов азота логично было предположить использование всех пяти электронов для образования ковалентных связей. Но в этом случае мы получили бы десяти электронное окружение, что противоречит правилу октета. Следовательно, изображение



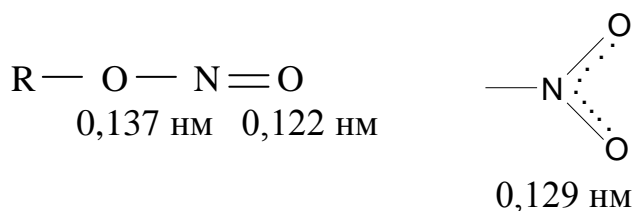
неправильное. Для объяснения структуры $-NO_2$ необходимо помнить, что данная группа может быть образована за счет присоединения атома кислорода и группе $-NO$. Но такое присоединение возможно лишь за счет использования неподеленной электронной пары атома азота. В этом случае атомы составляющие группу $-NO_2$ приобретают устойчивый октет



электронов . Атом азота предоставивший электронную пару приобретает положительный заряд, а атом кислорода соответственно отрицательный заряд. Отметим, что в рассматриваемой группе $-\text{NO}_2$ помимо обычной ковалентной связи атомы азота и кислорода связаны электростатическим притяжением разноименных ионов.



Отметим, что приведенная выше формула отвечающая правилу октета не отображает истинное строение группы $-\text{NO}_2$. Рентгенографическим методом установлено, что длины связей $-\text{N}-\text{O}$ одинаковы и занимают промежуточное положение между простой связью $\text{N}-\text{O}$ и двойной связью $\text{N}=\text{O}$.



Переход электронов с одного уровня на другой становится тем более вероятным, чем дальше от ядра расположены валентные электроны и чем энергетически ближе к основному состоянию оказываются незанятые уровни. Этим объясняется валентность 6 у серы (SF_6), 7 - у иода (IF_7), 8 - у осмия (OsF_8) и отсутствие такой высокой валентности у кислорода, фтора, железа, аналогов серы, иода и осмия, расположенных в периодической системе выше. Необходимость больших энергетических затрат на возбуждение атомов гелия, неона и аргона и невозможность их компенсации объясняют «инертность» этих элементов, хотя для их аналогов - криптона, ксенона и радона получены соединения с валентностью 2, 4, 6 и 8 (KrF_2 , KrF_4 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeF_8 и др.).

Итак, валентность определяется числом ковалентных связей используемых атомом в его соединениях. Число таких связей ограничено числом неспаренных электронов в нормальном атоме и числом могущих образоваться неспаренных электронов в возбужденном состоянии атома. Вследствие образования некоторыми атомами больше четырех ковалентных связей вокруг них оказывается группировка не из 8, а из большего числа электронов. Под давлением фактов правило октета Льюиса утратило свое значение в современной спиновой теории.

Свойства ковалентной связи Насыщаемость химической связи

Валентностью атомов выражается одно из характерных свойств ковалентной связи - ее насыщаемость. Вследствие насыщаемости молекулы имеют определенный состав, например HCl , а не H_2Cl ; H_2 , а не H_3 и т. д. Каждая пара образуется электронами с противоположной ориентацией спинов. Поэтому взаимодействие HCl и H_2 с еще одним атомом водорода будет характеризоваться отталкиванием, так как спин его электрона окажется параллельным спину одного из спаренных электронов в молекуле. У различных элементов способность к образованию того или иного числа ковалентных связей ограничивается максимальным числом могущих образоваться неспаренных электронов в возбужденном состоянии их атомов. Однако это не означает, что молекулы с вполне насыщенными ковалентными связями атомов в них не могут дальше вступать в соединения по донорно-акцепторному или иному механизму образования связей; в результате возникают комплексные соединения.

Направленность химической связи и структура молекул Полярные и неполярные молекулы

Направленность - важнейшее свойство ковалентной связи, определяющее геометрию молекулы. Причина направленности заключается в том, что перекрывание электронных облаков, образующих химическую связь, происходит в направлении наибольшей плотности их (наибольшей вытянутости). При этом достигается максимальное перекрывание электронных облаков - наиболее прочная связь.

Согласно квантовомеханическим представлениям электронные облака s - и p -электронов имеют различную пространственную конфигурацию. s -Электронное облако имеет форму сферы, центр которой совпадает с ядром атома, а облако p -электрона - форму объемной восьмерки. Облака p -электронов, отвечающих трем p -состояниям, перпендикулярны друг другу. Они сконцентрированы, вдоль трех осей декартовых координат; их обозначают p_x , p_y , p_z . Благодаря своей форме s -электронные облака одинаково легко образуют связи во всех направлениях. p -Электроны образуют связи вдоль осей p_x , p_y , p_z .

Наиболее прост случай возникновения связи в двухатомных молекулах, когда оба атома одновалентны. При этом возможно перекрывание s -электронных облаков по одному от каждого атома (H_2 , Li_2 - рис. 4-а), s - и p -электронных облаков (HCl , HI -рис. 4-в) или двух p -облаков (Br_2 , Cl_2 , ClF - рис. 4-б). Такого рода молекулы образуются элементами подгрупп IA, VIIA и являются линейными.

В молекулах H_2 , Br_2 и им подобных, состоящих из одинаковых атомов, зона наибольшей электронной плотности суммарного облака оказывается симметрично расположенной относительно ядер обоих атомов (рис. 4,а и б). Ковалентная связь в этом случае называется неполярной. Она обуславливает неполярный характер и самой молекулы. Молекулы, состоящие из атомов

разных элементов, например, HCl, ClF и др., называются полярными, так как полярный характер связи в них обусловлен смещением зоны наибольшей плотности суммарного электронного облака к более электроотрицательному атому (рис. 4,е). Подобная молекула представляет собой диполь - систему разноименных зарядов на некотором расстоянии друг от друга.

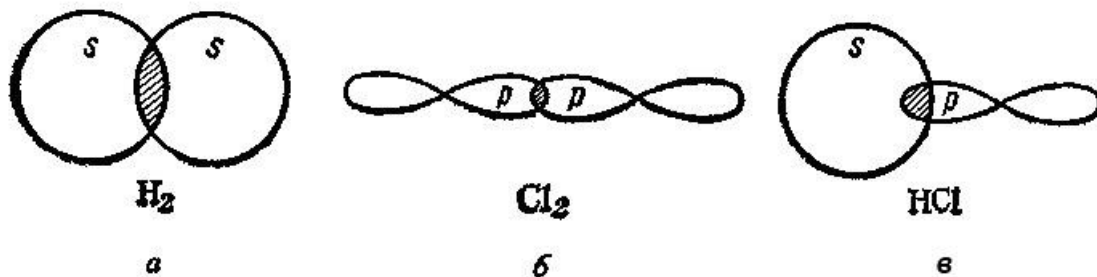


Рис. 4. Схемы неполярных (H_2 и Cl_2) и полярной (HCl) молекул, образованных из двух атомов перекрыванием s- и p-электронных облаков

Мера полярности связи - дипольный момент μ ; его величина определяется произведением $\mu = el$, где e - заряд электрона, l - расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов (длина диполя). Единица измерения дипольного момента называется дебаем и обозначается D:

$$1D = 10^{-18} \text{ эл.} - \text{ст.ед.} \times \text{см} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ к.м.}$$

Дипольный момент связи - векторная величина. Принято считать, что он направлен от (+) к (-), т. е. его направление совпадает с направлением смещения суммарного электронного облака. Дипольный момент более чем двухатомной молекулы зависит не только от наличия полярных связей, но определяется также их числом и направленностью. При межмолекулярном взаимодействии полярность молекул играет большую роль.

На примере воды познакомимся со структурой молекул, образуемых элементами подгруппы VIA (H_2Se , SCl_2 и др.). Центральный атом в молекуле H_2O кислород. Облака двух p-электронов в атоме кислорода ориентированы взаимно перпендикулярно вдоль осей x и z. В этом направлении и перекрываются они облаками s-электронов с антипараллельными спинами от двух атомов водорода. Угол между двумя связями O-H в молекуле воды $104^\circ 5'$. Отклонение угла от 90° объясняется полярностью связи O-H, в результате чего у атомов водорода появляется положительный заряд; отталкивание этих зарядов увеличивает угол между связями.

Направленность связей в молекуле воды определяет ее угловую, конфигурацию. Подобную им форму имеют сходные молекулы, образованные элементами - аналогами кислорода: серой, селеном и теллуrom. Однако природа атомов изменяет полярный характер соответствующей связи (полярность связи R - H уменьшается в ряду O-S-Se-Te), что сказывается и на величине углов в молекулах H_2O ($104^\circ 5'$), H_2S (92°), H_2Se (91°), H_2Te ($89^\circ 30'$).

Пирамидальную форму имеют молекулы, образованные элементами подгруппы VA (NH_3 , PF_3 и др.). Взаимная ориентация облаков трех р-электронов атома азота, вытянутых вдоль трех прямоугольных осей, определяет форму молекулы NH_3 . Она представляет собой трехгранную пирамиду с атомом азота в вершине. Углы между связями N-H $\sim 107^\circ$. Причины отличия валентных углов от прямого в молекуле NH_3 те же, что и в случае H_2O .

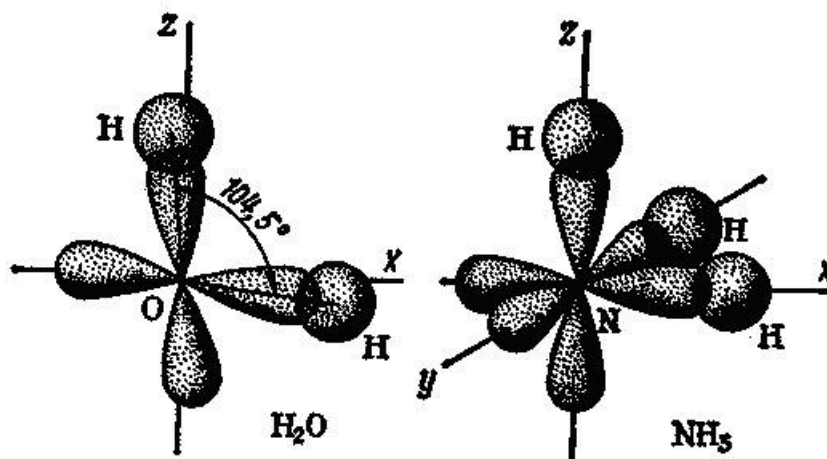


Рис. 5. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекул H_2O и NH_3

В молекулах воды и аммиака связи у атомов кислорода и азота образуются за счет электронов только одного р-подуровня. Поэтому только взаимной ориентацией р-электронных облаков обуславливается конфигурация соответствующих молекул. Сложнее происходит образование связей у атомов элементов подгрупп IIА, IIВ, IIIА и IVА. В образовании связей, например, атомами бериллия, бора и углерода высшей валентности участвуют электроны разных подуровней: у Ве - sp , в В - sp^2 , у С - sp^3 . На основании этого можно было бы предположить, что валентная связь, образованная s-электронным облаком, будет отличаться от остальных пространственной конфигурацией, направленностью, прочностью и т. д. Изучение же молекул BeCl_2 , BCl_3 , CH_4 и им подобных показало, что связи в каждой из них равнозначны. Это явление Слейтер и Полинг объяснили тем, что во всех случаях связи у атомов Ве, В и С образовались за счет новых равноценных электронных облаков - гибридных (смешанных) которые имеют иную форму (рис. 6). Для гибридных облаков принято обозначение q .

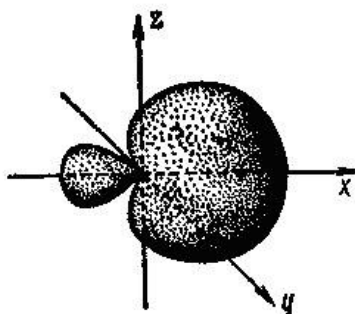


Рис.6. Гибридная волновая функция

Гибридизация, или смешение, электронных облаков происходит во всех случаях, когда в образовании связей у данного атома участвуют электроны разных подуровней (s и p – у углерода, s и d - у титана и т. д.), не очень сильно отличающихся энергией. Асимметричность гибридного электронного облака способствует более сильному перекрыванию его с электронными облаками других атомов. Благодаря этому упрочняются связи и понижается энергия молекул. Рассмотрим три случая гибридизации s- и p-электронных облаков.

1. Гибридизация одного s- и одного p-электронных облаков приводит к образованию двух гибридных облаков - q^2 . Это sp-гибридизация. Относительно друг друга два гибридных облака ориентируются под углом; 180° (рис. 7,а). Поэтому молекулы с этим видом гибридизации электронных облаков линейные. Две связи в них расположены по прямой и противоположно направлены. Подобная гибридизация происходит при образовании соединений элементов подгрупп IIА и IIВ типа $BeCl_2$, $HgCl_2$ и др.

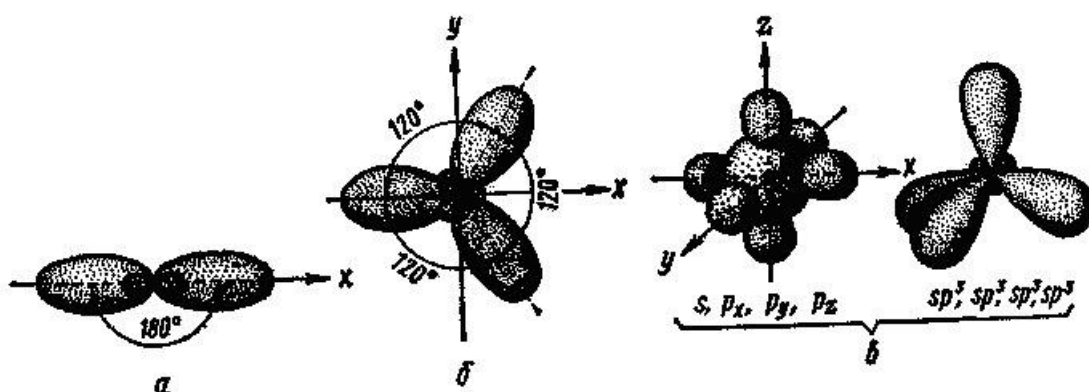


Рис. 7. Расположение электронных облаков при sp-гибридизации (а) и при sp^3 -гибридизации (б). Схема в - перераспределение электронной плотности при образовании гибридных облаков sp^3

При образовании соединений элементами подгруппы IIIА (BCl_3 , H_3BO_3) в их атомах наблюдается гибридизация одного s- и двух p-электронных облаков. В данном случае у атомов В - sp^2 -гибридизация. Три гибридных облака q^3 расположены в одной плоскости под углами 120° по отношению друг к другу (рис. 7, б). Поэтому соответствующие молекулы имеют форму плоского треугольника.

Гибридизация одного s- и трех p-электронных облаков обозначается как sp^3 -гибридизация. В этом случае четыре гибридных облака направлены из центра правильного тетраэдра к его вершинам (рис. 7,е). Такая гибридизация осуществляется в четырехзамещенных производных углерода (CH_4 , CCl_4 и др.) и в подобных же соединениях аналогов углерода (SiH_4 , $GeCl_4$). Углы между связями в подобных молекулах $109^\circ 28'$. В случае разных заместителей у атомов углерода, кремния или германия валентные углы искажаются вследствие разной

полярности связей (например, CH_3Cl).

Электронографическим методом исследования было подтверждено тетраэдрическое строение CCl_4 , SiF_4 , треугольное строение BF_3 , пирамидальное строение PCl_3 и геометрическая конфигурация многих других молекул.

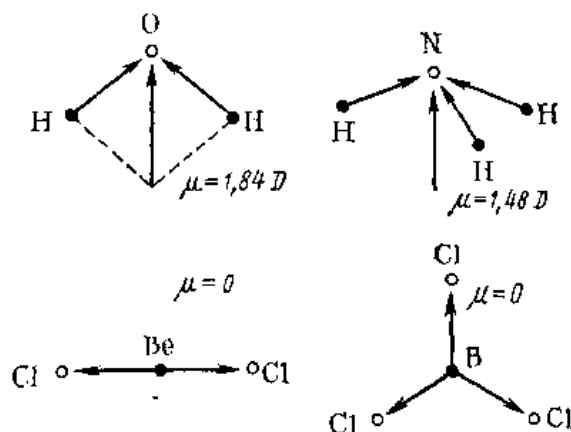


Рис. 8. Сложение дипольных моментов связей в молекулах H_2O , NH_3 , BeCl_2 и BCl_3

О пространственной симметрии молекул можно судить по их дипольным момент. Дипольный момент многоатомной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов всех связей. Сложение векторов производят по правилу параллелограмма сил (рис. 9). На нем видно, что дипольные моменты связей в молекулах BeCl_2 и BCl_3 направлены радиально от центра, и результирующая их должна быть равна нулю. Это и подтверждается экспериментальным исследованием молекул. Значительные дипольные моменты у молекул воды и аммиака хорошо согласуются с их строением и свойствами в соответствии со спиновой теорией валентности.

Сигма- и пи-связи

Во всех разобранных примерах наблюдалось образование связей в том направлении, в котором была расположена наибольшая часть электронного облака, так что осуществлялось максимальное перекрывание облаков двух связующих электронов по линии, соединяющей центры атомов. Такая связь называется σ -связью. Всякая единичная ковалентная связь, т. е. образованная одной поделенной электронной парой, является σ -связью. В тех случаях, когда число заместителей равно валентности образующего молекулу атома, этот последний связан с ними σ -связями.

Разберем строение молекулы этилена C_2H_4 . У каждого атома углерода этой молекулы имеются только три заместителя: один углеродный и два водородных атома. Связь атомов углерода с ними осуществляется тремя гибридными облаками (тип sp^2 -гибридизации). Спектроскопическими

исследованиями установлено, что связи С-С и С-Н расположены в одной плоскости под углами 120° относительно друг друга, что полностью согласуется с требованиями теории. Все пять связей являются σ -связями. Однако у каждого атома С остается по одному неспаренному р-электрону. За счет них оба атома углерода образуют между собой вторую связь, качественно отличную от σ -связи. Она образуется перекрыванием «чистых» р-электронных облаков в плоскости, перпендикулярной к той, где расположены все атомы молекулы этилена. Возникающие при этом две области повышенной электронной плотности оказываются по разные стороны от линии, соединяющей центры атомов. Эта связь называется π -связью (9,а) При образовании π -связи электронные облака перекрываются в меньшей степени, чем при образовании σ -связи. Поэтому π -связь менее прочна, чем σ -связь (сравните энергии связей С-С и С=С, табл. 1 стр.49).

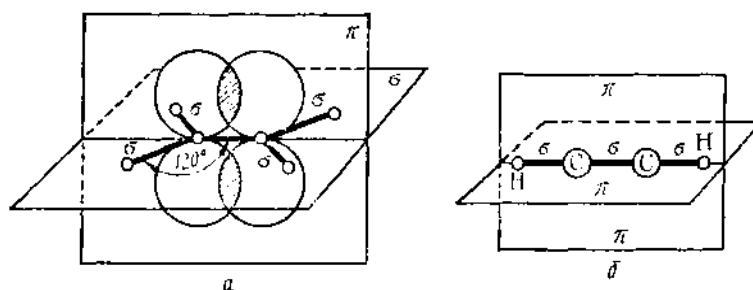


Рис. 9. Схемы, показывающие образование химических связей в молекулах C_2H_4 (а) и C_2H_2 (б)

Таким образом, с уменьшением числа заместителей у углерода изменяется тип гибридизации его электронных облаков. Например, в молекуле ацетилена C_2H_2 у каждого атома углерода имеются два заместителя: атомы С и Н. Поэтому от второго атома углерода участвуют в связи с первым атомом углерода только два электрона: s и p. Отсюда sp-гибридизация электронных облаков атомов С, два гибридных облака каждого углеродного атома образуют связи под углом 180° , поэтому все четыре атома (2С и 2Н) расположены на одной прямой. Между двумя атомами углерода за счет оставшихся негибридизированными р-электронных облаков образуются две π -связи под углом 90° друг к другу в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 9,б). Связь в молекуле ацетилена между углеродными атомами оказывается тройной: одна или две π -связи.

Итак, если у двух атомов, связанных друг с другом σ -связью, имеются неспаренные р-электроны, то в результате перекрывания их облаков между атомами могут образоваться одна или две π -связи. Химическая связь, осуществляемая между двумя атомами более чем одной парой электронов, называется кратной связью. На рис. 10 показано образование кратных связей в молекулах азота и двуокиси углерода.

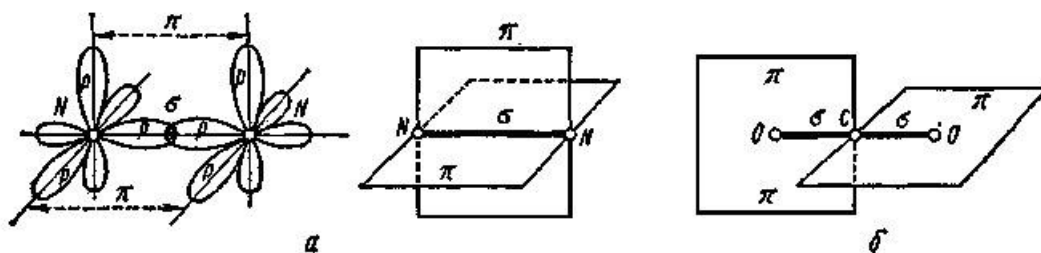


Рис. 10. Схемы, показывающие образование химических связей в молекулах N_2 (а) и CO_2 (б)

До сих пор рассматривались π -связи, возникшие между определенными атомами и поэтому являющиеся локализованными (пара электронов, обеспечивающих π -связь, принадлежит двум определенным атомам). Иным оказалось распределение электронной плотности в молекулах бензола и его производных. Рентгенографическим методом установлено, что молекула бензола представляет собой плоский правильный шестиугольник, в вершинах которого находятся атомы углерода. Каждый атом С имеет трех соседей; в этом случае происходит sp^2 -гибридизация трех его электронных облаков.

Три гибридных облака образуют σ -связи под углом 120° с двумя соседними атомами углерода и с атомом водорода. У каждого атома С остается по одному негибридизованному р-электрону, облака которых расположены перпендикулярно к плоскости молекулы и перекрываются друг с другом (рис. 11).

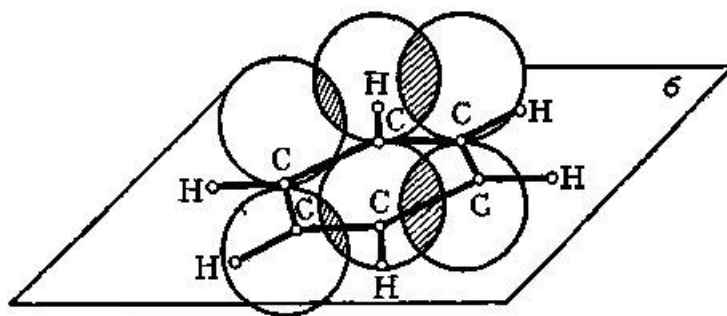
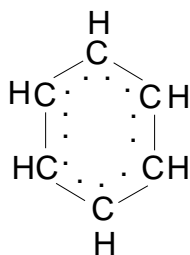


Рис. 11. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_6H_6 (показаны только три р-облака)

Таким образом, атомы углерода в бензоле соединены между собой одной σ - и одной π -связью (ароматический секстет, которая отличается от π -связи в молекуле этилена. В молекуле бензола перекрывающиеся облака р-электронов образуют замкнутое кольцо, по которому электроны могут перемещаться от одного атома к другому, а следовательно, перестают принадлежать своим атомам, т. е. становятся делокализованными. А сама π -связь в молекуле бензола называется нелокализованной. Поэтому изображение структуры бензола с помощью валентных штрихов условно, так как в действительности невозможно приписать каждую из трех пар р-

электронов определенным атомам. Можно изображать молекулу бензола с помощью структуры Тиле, предложенной в 1899 г.:



Однако чаще всего для изображения молекул бензола используют формулу Кекуле 1865 г.

Образование нелокализованных электронных пар характерно и для органических соединений, в которых есть сопряженные двойные связи (так называются двойные связи, чередующиеся с единичными), например бутadiен-1,3, или дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, гекса-триен-1,3,5 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и др. Особенно интересны вещества, молекулы которых содержат системы сопряженных двойных связей (полиены, красители, некоторые полимеры и др.). Их электропроводность лежит в интервале проводимости полупроводников и достигает значения порядка $10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а в ряде случаев доходит до $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Проводимость в этих соединениях имеет электронный характер, носителями тока являются нелокализованные p-электроны, очень подвижные, принадлежащие всей системе в целом. Например, фталоцианин меди нашел применение в качестве материала для фотопроводящих мишеней в передающих телевизионных трубках (видиконах).

Длина и прочность ковалентной связи

Важнейшие характеристики ковалентной связи - это ее длина и прочность. Длина связи измеряется величиной межъядерного расстояния. Прочность связи характеризуется энергией связи. В наиболее чистом виде энергия связи проявляется в двухатомных молекулах с единичной связью. Для таких молекул она численно равна их энергии образования из атомов, но противоположна по знаку (знак совпадает с энергией разрыва связи). Для характеристики многоатомных молекул с одним типом заместителя, например CH_4 , SiF_4 , PCl_3 , пользуются понятием средней энергии связи. Значения длины и энергии некоторых связей представлены в табл. 1.

На примерах молекул галогенов и галогеноводородов, а также кристаллов алмаза, кремния и германия обнаруживается зависимость прочности связи от ее длины, закономерно изменяющаяся с изменением атомных радиусов элементов. При сравнении углерод - углеродных связей обнаруживается влияние дополнительных π -связей на σ -связь, проявляющееся в изменении длины и энергии кратных связей. Последние три типа связей в табл. 1 позволяют понять переход от диэлектрических свойств к полупроводниковым в ряду указанных веществ.

того, что в поле ядер атомов, составляющих молекулу, имеются разрешенные состояния электронов, т. е. молекулярные орбитали, которые заполняются обобществленными электронами этих атомов. Молекулярные орбитали строятся путем линейных комбинаций атомных орбиталей. Отсюда название метода ЛКАО-МО. Комбинировать между собой могут атомные орбитали, энергии которых близки. Поэтому наиболее простые случаи линейных комбинаций осуществляются в двухатомных молекулах, образованных одинаковыми атомами.

На рис. 12 показано образование молекулярных орбиталей (МО) из атомных орбиталей (АО) $1s$ в поле ядер молекулы H_2 . σ -Орбиталь характеризуется меньшим запасом энергии, чем АО изолированного атома, и называется связывающей. σ -Орбиталь является состоянием энергетически менее выгодным, чем состояние $1s$ (АО) атома водорода. Такая орбиталь называется разрыхляющей (антисвязывающей). Вопрос об образовании молекулы сводится, таким образом, к вопросу о том, что энергетически более выгодно для электронов: оставаться в изолированных атомах или перейти на молекулярные орбитали. Молекула He_2 согласно методу МО невозможна, потому что предусматривает заполнение орбитали σ двумя электронами. Поэтому связывающее действие двух электронов компенсируется разрыхляющим действием двух других.

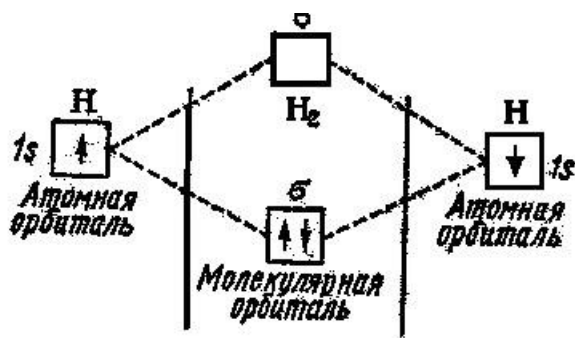


Рис. 1. Схема образования молекулярных орбиталей в молекуле H_2

Принцип построения МО из двух одинаковых АО сохраняется при построении двухатомных молекул из одинаковых атомов элементов второго периода периодической системы. Электроны первого электронного уровня (K) атомов не принимают участия в образовании связи. МО образуются в результате комбинации АО $2s$ и $2p$. В соответствии с энергиями последовательность МО для указанных молекул изображена на рис. 13 на примере молекулы O_2 . Обозначения π и σ (не смешивать с π и σ -связью!) для МО приняты в соответствии со значениями проекций момента количества движения электронов (равными нулю и ± 1) на линию, соединяющую ядра атомов в молекуле. На вырожденном уровне π находятся два электрона, которые по правилу Гунда займут разные квантовые ячейки и имеют параллельные спины. Суммарный спин молекулы O_2 отличен от нуля и равен $+1$, поэтому кислород - парамагнитное вещество.

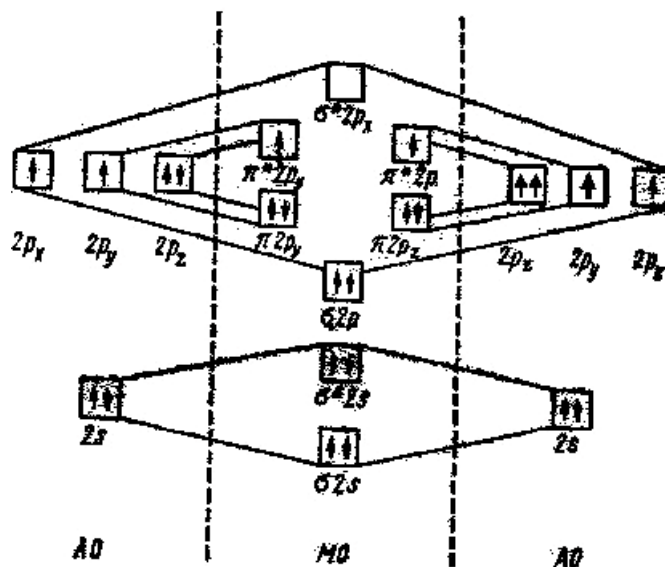


Рис. 2. Схема заполнения электронами молекулярных орбиталей в молекуле O₂

Ионная связь

Ионная связь осуществляется путем электростатического взаимодействия разноименно заряженных ионов, образовавшихся при смещении электрона от одного атома к другому. Ее можно рассматривать как случай наиболее резко выраженной полярной связи, когда валентная пара электронов полностью оттягивается к более электроотрицательному атому, образуя отрицательный ион. Тот атом, который теряет электрон, превращается в положительный ион.

Относительная электроотрицательность элементов по Полингу приведена в таблице 2. Разность электроотрицательностей ΔX двух элементов является мерой ионности связи между ними. Табл. 3 иллюстрирует, как растет доля ионности с увеличением значения ΔX.

Таблица 2

Относительная электроотрицательность элементов (по Полингу)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
			←H→ 2,1			
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs	Ba	Tl(III)	Pb(II)	Bi	Po	At

0,7	0,9	1,8	1,6	1,9	2,0	2,2
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Таблица 3

Зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей

ΔX	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,3
Степень ионности, %	0	6	18	34	54	71	82	89

В таблице 3 видно, что доля ионности не достигает 100% даже в таком соединении, как CsF ($\Delta X = 3,3$). Однако при $\Delta X > 2,5$ связь условно можно считать ионной, т. е. характер взаимодействия между частицами преимущественно электростатический. Ионная связь вследствие электростатического характера взаимодействия является ненасыщенной и не обладает преимущественной направленностью в пространстве. Поэтому в соединениях с большой долей ионности связи обычно получаются не молекулы, а возникают твердые тела с ионным кристаллическим строением.

Нереальность «чисто» ионной 100%-й связи можно объяснить взаимодействием противоположно заряженных ионов в кристаллической решетке вещества. Это взаимодействие приводит к взаимной поляризации ионов, т. е. к смещению внешних электронов ионов относительно их ядер. Наиболее сильное поляризующее действие оказывают положительные ионы с большим зарядом и малым радиусом. Структура внешнего электронного слоя иона играет тоже немалую роль. Особенно сильно поляризующее действие выражено у катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , внешние электронные слои которых состоят из 18 электронов (тип 18 e).

Поляризуемость же ионов, т. е. деформируемость внешних электронных оболочек, возрастает с понижением их зарядов (от плюса через нуль к минусу) и увеличением радиусов. Деформируемость ионов с 18-электронной оболочкой больше, чем ионов с оболочкой благородного газа с тем же зарядом и близким радиусом. Наиболее легко поляризуются объемистые анионы (I, S^{2-} и др.) и малозарядные катионы с 18-электронной внешней оболочкой (Ag^{2+} , Hg^{2+} и др.).

Поляризационно-деформационные явления обуславливают цветность соединений и их термическую устойчивость. Малое поляризующее действие ионов щелочных и щелочноземельных металлов (тип 8 e) и малая деформируемость являются причиной их белого цвета и большой термической устойчивости. Оксиды же Ag_2O , HgO и др. (тип 18 e), наоборот, мало устойчивы к нагреванию, имеют окраску, но не взаимодействуют с водой, как первые, и т.д. Из-за взаимной поляризации ионов возникают индуцированные дипольные моменты и упрочняются связи между ионами. Этим, например, легко объясняется различие в свойствах $Mg(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$, MgS и ZnS и т. д.

Следствием этого является уменьшение межъядерного расстояния разноименных ионов и дипольного момента связи, т. е. понижение степени

ионности связи. Поэтому полное разделение зарядов в ионных соединениях, например в A^+B^- , а тем более в $A^{2+}B^{2-}$, $A^{3+}B^{3-}$, $\hat{A}_2^{3+}\hat{A}_3^{2-}$ и др., не может осуществиться. Еще более нереальны высокие заряды, приписываемые атомам в сложных ионах, например +7 — марганцу в MnO_4^- ($KMnO_4$) или +6 - хрому в CrO_4^{2-} (K_2CrO_4) или в соединениях с заведомо ковалентным характером связи $P_2^{+5}O_5^{-2}$, $S^{+6}O_3^{-2}$, $F_2^{+2}O^{-2}$ и др. Однако при решении ряда вопросов (например, при составлении окислительно-восстановительных уравнений) целесообразно пользоваться гипотетическими зарядами атомов, введя представление об окислительном числе. Оно совпадает в электрвалентностью элементов в полярных и ионных связях.

Электрвалентность характеризуется тем зарядом, который возник бы у иона, если бы каждая из связей распалась так, что образующие связь электроны полностью перешли бы от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному. Окислительное число (электрвалентность) имеет мало общего с реальным зарядом атома в соединениях - так называемым эффективным зарядом. Эффективный заряд служит единственным критерием ионности связи. Изучение поляризации (диэлектрической проницаемости) в кристаллах позволило определить эффективные заряды атомов в следующих соединениях: $Na^{+0,8}Cl^{-0,8}$, $Mg^{+0,9}Cl_2^{-0,45}$, $Zn^{+1,16}O^{-1,16}$, $Mn^{+0,3}$ в $KMnO_4$, $Cr^{+0,2}$ в $K_2Cr_2O_7$ и др. Сильное отличие их от окислительных чисел соответствующих атомов подтверждает ограниченную применимость теории Коссея, построенной на идее имитации атомами электронной оболочки благородного газа.

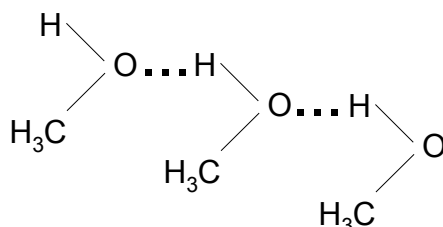
Здесь уместно обратить внимание на то, что окислительное число атома элемента (электрвалентность) иногда может совпадать по значению с ковалентностью элемента, а может и не совпадать. Например, в CCl_4 атом углерода четырехвалентен (точнее четырехковалентен) и его окислительное число равно +4, а в CH_4 , CH_3OH , CH_2O , $HCOOH$ углерод, оставаясь четырехвалентным, имеет следующие окислительные числа (соответственно): -4, -2, 0, +2. Точно так же в CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 углерод четырехвалентен, а степень окисления его соответственно -4, -3, -2, -1.

В молекулах NH_3 , N_2 , NCl_3 число ковалентных связей, которые образует атом азота (ковалентность), равно трем, а окислительное число азота соответственно -3, 0, +3. В аммиаке и в треххлористом азоте связи полярные, причем в NH_3 азот более электроотрицательный, чем водород, а в NCl_3 хлор более электроотрицательный, чем азот. В молекуле N_2 связи неполярные, поэтому окислительное число атомов азота равно нуль.

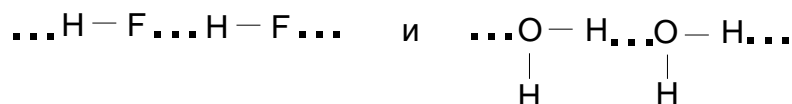
Водородная связь

Водородной связью называется дополнительная связь, осуществляемая атомами водорода, ковалентно соединенными в молекуле с атомами

электроотрицательного элемента. Такой водородный атом оказывается протезированным тем сильнее, чем больше электроотрицательность связанного с ним атома. Большая плотность положительного заряда (вследствие очень малого радиуса) и отсутствие электронов у протонированного атома водорода способствуют взаимодействию его с электроотрицательным атомом чужой (или даже своей) молекулы. Взаимодействие выражается в притяжении ковалентно связанного «протона» электронами атома неметалла:

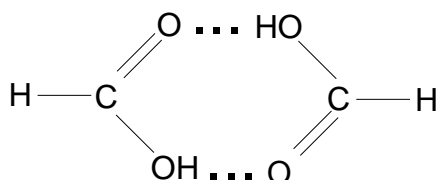


Атом водорода оказывается связанным сразу с двумя неметаллическими атомами $O \cdots H-O$. Водородная связь отличается от ковалентной меньшей прочностью. Энергия ее не превышает 10 ккал/моль. И тем не менее она оказывает сильное влияние на свойства соответствующих соединений. Например, образованием водородных связей обусловлена резко выраженная склонность к ассоциации молекул фтористого водорода и воды. Поэтому в отличие от своих аналогов (H_2S и HCl и др.) вода и фтористый водород имеют сравнительно высокую температуру кипения и в обычных условиях существуют в жидком состоянии (фтороводород - ниже $+19,5^\circ C$). Прочность водородной связи уменьшается с повышением температуры, поэтому водяной пар состоит из отдельных молекул H_2O .



Вследствие большой полярности связи $H-F$ ассоциация фтороводорода сохраняется и в парообразном состоянии, для которого характерны полимеры состава $(HF)_4$. В водных растворах фтористого водорода существуют димеры H_2F_2 , что подтверждается образованием кислых солей KHF_2 и $NaHF_2$.

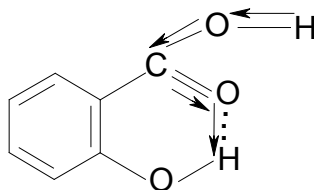
Склонны к ассоциации жидкий аммиак, спирты, органические кислоты и другие соединения. Муравьиная кислота, например, и в парах существует в виде димера:



Способность карбоновых кислот, аминов, спиртов растворяться в воде обусловлена образованием водородных связей с ее молекулами.

Некоторым органическим соединениям свойственно образование внутримолекулярных водородных связей, что вызывает образование внутримолекулярных циклов. Подобное явление наблюдается у салициловой

(орто-оксибензойной) кислоты:



Образовавшаяся водородная связь увеличивает полярность связи O-H в карбоксильной группе вследствие смещения электронных пар в направлении, указанном стрелками. В результате усиливаются кислотные свойства салициловой кислоты ($K_{25^\circ} = 1,06 \cdot 10^{-3}$) по сравнению с бензойной ($K_{25^\circ} = 6,0 \cdot 10^{-5}$). В ряду H-F, H-O, H-N, H-Cl и H-S полярность связи сильно понижается, а следовательно, уменьшается способность образовывать водородные связи. Для других соединений водорода с неметаллическими элементами она нехарактерна. Исключение составляют бороводороды (B_2H_6 , B_4H_{10} и др.), которым приписывают специфичную водородную связь, получившую название трехцентровой.

Лекция 6

Межмолекулярное взаимодействие. Комплементарность. Донорно-акцепторная связь. Комплексные соединения

Межмолекулярная водородная связь является одним из видов межмолекулярных взаимодействий. Существуют универсальные силы взаимодействия между молекулами не приводящие к образованию или разрыву химических связей. Силы межмолекулярного взаимодействия называются силами Ван-дер-Ваальса. Эти силы не велики и быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами обратно пропорциональны межмолекулярному расстоянию в седьмой степени. Поэтому вещества между частицами, которых действуют межмолекулярные силы, имеют низкую температуру плавления и температуру кипения. О прочности межмолекулярного взаимодействия можно судить по энергии сублимации, которая значительно меньше энергии диссоциации молекулы.

Энергия диссоциации молекулы иода на атомы $I_2 \rightarrow 2I$ равна 36ккал/моль. Энергия сублимации равна иода 15ккал/моль.

Три вида взаимодействий объединяются под названием сил Ван-дер-Ваальса: ориентационная, индукционная и дисперсионная.

Рассмотрим эти виды взаимодействий:

Ориентационное взаимодействие - ориентационное взаимодействие проявляется в том, что полярные молекулы при достаточном сближении будут ориентированы друг относительно друга противоположно заряженными концами диполей. В таких ориентированных диполях силы электростатического притяжения будут больше сил отталкивания, что сопровождается понижением общего запаса системы. Ориентационное взаимодействие зависит от температуры, так как тепловое движение молекул противодействует ориентации молекул.

Индукционное взаимодействие – индукционное взаимодействие осуществляется между полярной и неполярной молекулами под влиянием электростатического поля полярной молекулы в неполярной молекуле индуцируется временный дипольный момент и обе молекулы взаимодействуют как диполи. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с увеличением поляризуемости молекул и не зависит от температуры.

Дисперсионное взаимодействие - дисперсионное взаимодействие проявляется между молекулами благородных газов, а также водорода, хлора, метана. В молекулах этих веществ вследствие движения электронов нарушается симметричное распределение зарядов положительного и отрицательного электричества, что приводит к возникновению мгновенных дипольных моментов. При малом расстоянии между молекулами возникновение дипольных моментов станет синхронным, что обусловит дисперсионное взаимодействие между ними. О роли разных видов вандерваальсовых сил в межмолекулярном взаимодействии можно судить по данным таблицы 4.

Таблица 4

Относительная роль разных видов межмолекулярного взаимодействия

Вещество	Ориентационный эффект	Индукционный эффект	Дисперсионный эффект	Дипольный момент, D
CH ₄	0	0	100	0
HCl	14,4	4,2	81,4	1,03
C ₂ H ₅ OH	55,0	12,6	32,4	1,7
H ₂ O	77,0	4,0	19	1,84

Из данных таблицы следует, что с ростом дипольного момента молекул заметно возрастает роль индукционного эффекта и уменьшается дисперсионного эффекта.

Комплементарность

Согласно гипотезе, выдвинутой в 1890 году Э. Фишером субстрат подходит к ферменту как ключ к замку, т.е. пространственные конфигурации активного центра фермента и субстрата точно соответствуют (комплементарны) друг к другу. Субстрат сравнивается с ключом, который подходит к замку - ферменту. Так активный центр лизоцима (фермента слюны) имеет вид щели и форме точно соответствует фрагменту молекулы сложного углевода клеточной стенки бактериальной палочки, который расщепляется под действием этого фермента.



Рис.1. Иллюстрация гипотезы «ключа и замка»

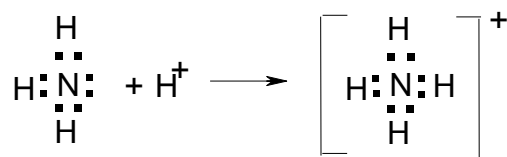
В 1959 г. Д.Кошланд предположил, что пространственное соответствие структуры субстрата и активного центра фермента создается лишь в момент их взаимодействия (гипотеза "руки и перчатки", или индуцированного взаимодействия) (рис.15). В настоящее время эта гипотеза "динамического узнавания" имеет большее число сторонников.



Рис.2. Иллюстрация гипотезы «руки и перчатки»

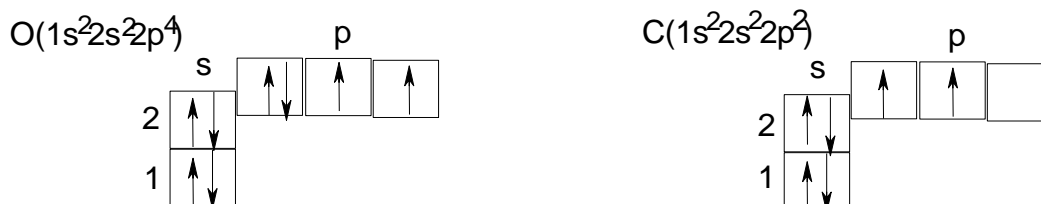
Донорно-акцепторная связь. Комплексные соединения

Донорно-акцепторная связь образуется при взаимодействии атомов, в одном из которых имеется неподеленная пара электронов (спаренные электроны в квантовой ячейке), а в другом - свободная орбиталь (незаполненная квантовая ячейка). Атом-донор, имеющий неподеленную пару электронов, предоставляет ее в общее пользование атому-акцептору. Например, образование иона аммония происходит следующим образом:



В ионе NH_4^+ все связи равноценны, а единичный положительный заряд делокализован между всеми его атомами. Донорно-акцепторная связь, таким образом, является разновидностью ковалентной связи, отличаясь от нее лишь механизмом образования. Поэтому для нее характерны те же свойства, что и для ковалентной связи. В частности, равноценность всех четырех связей Н-Н в NH_4^+ подтверждается тетраэдрическим строением этого иона вследствие sp^3 -гибридизации электронных облаков атома азота.

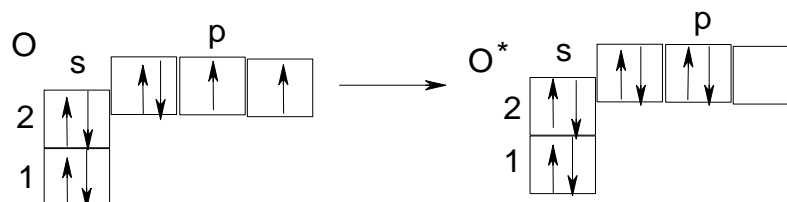
Образованием донорно-акцепторной связи в молекуле СО объясняется близость физических свойств азота и окиси углерода. Например, их энергии разрыва связей соответственно 225 и 256 ккал/моль, а межъядерные расстояния 1,09 и 1,13 Å. Возможность образования донорно-акцепторной связи между атомами О и С становится очевидной, если обратиться к их электронным структурам:



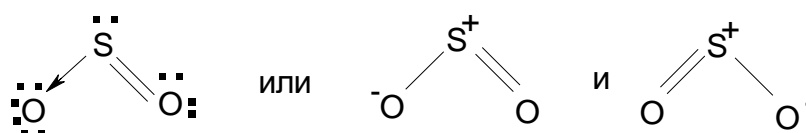
Между невозбужденными атомами кислорода и углерода образуются две ковалентные связи за счет неспаренных p-электронов обоих атомов и донорно-акцепторная связь - за счет неподеленной пары атома O и свободной орбитали атома C.

Связь в молекуле окиси углерода можно изобразить формулой, $C \overset{\rightarrow}{=} O$ или $C^- \equiv O^+$ (стрелкой показан сдвиг электронной пары от донора к акцептору). Значит, в CO связь тройная (сравнить с $N \equiv N$). Отсюда и близость многих физических констант окиси углерода и азота.

В молекулах SO_2 и HNO_3 возникновению донорно-акцепторной связи предшествует возбуждение атома кислорода по схеме

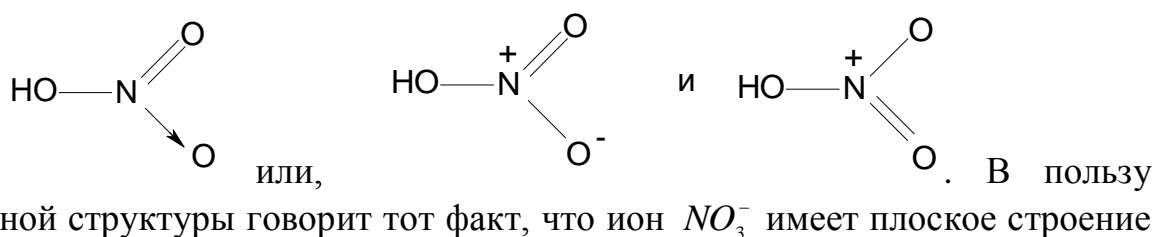


В атоме серы электроны третьего квантового уровня распределены по ячейкам так же, как электроны второго слоя у кислорода. Атом серы образует σ - и π -связи с одним из атомов кислорода (невозбужденным) за счет неспаренных p-электронов, а с возбужденным атомом кислорода сера соединяется донорно-акцепторной связью:



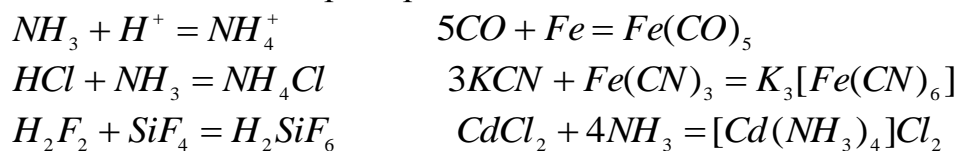
Молекула SO_2 полярная, а сера в ней связана с кислородом тремя парноэлектронными связями, из которых одна донорно-акцепторная или три связи ковалентные и одна ионная (окислительное число серы +4).

В молекуле HNO_3 атом азота образует одну донорно-акцепторную связь с возбужденным атомом кислорода. С двумя другими (нормальными) атомами кислорода атом азота связан ковалентно: с одним σ -связью (второй p-электрон кислорода участвует в связи с атомом H), а со вторым σ - и π -связями. Окислительное число азота в HNO_3 +5. Молекулу HNO_3 можно представить



с углами 120° между связями O-N (sp^2 -гибридизация).

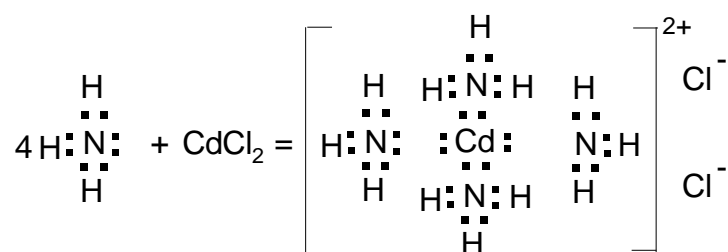
Донорно-акцепторная связь есть во многих молекулах (HNO_3 , SO_2 , CO , H_2SO_4 и др.) и в сложных ионах веществ, образующих так называемые комплексные соединения. Комплексными соединениями называются соединения высшего порядка, получающиеся при взаимодействии молекул веществ с «насыщенными» ковалентными связями с другими молекулами, атомами или ионами. Например:



Ранее уже рассматривалось образование комплексного иона NH_4^+ . Оно сопровождается выделением ~ 206 ккал. Значит, превращение NH_3 в NH_4^+ связано с упрочнением связей N-H. Выделяющаяся при этом энергия компенсирует энергетические затраты на разрыв связи H-Cl с образованием протона и иона Cl^- . Из-за электростатического взаимодействия NH_4^+ и Cl^- возникает ионное соединение NH_4Cl .

Итак, в приведенном примере образования хлорида аммония между разными атомами и их группами действуют различные типы связей: полярная ковалентная и донорно-акцепторная (между N и H) и ионная (между NH_4^+ и Cl^-).

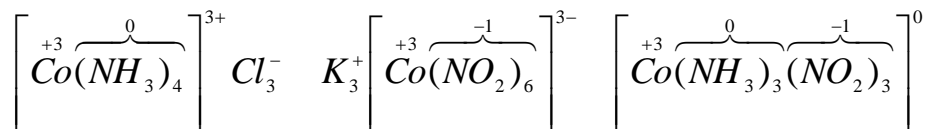
Образование хлорида тетрааммин-кадмия $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ происходит по схеме



Ион Cd^{2+} имеет три законченных электронных слоя, в четвертом слое - 18 электронов в s-, p-, d-подуровнях и в пятом слое - свободные s- и p-орбитали. На эти четыре свободные орбитали ион Cd^{2+} может принять неподеленные пары электронов атомов азота в молекулах аммиака. Ион Cd^{2+} - акцептор, атомы азота - доноры. Связи в комплексном ионе $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ между четырьмя молекулами NH_3 и простым ионом Cd^{2+} равноценны. Cd^{2+} - центр тетраэдра, а молекулы аммиака расположены в его вершинах (sp^3 -гибридизация). Атом кадмия вместе с четырьмя молекулами аммиака образуют внутреннюю координационную сферу комплексного соединения. Она существует как ион в кристаллической решетке этого вещества и в его растворах.

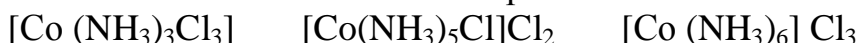
В формулах комплексных соединений внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками. Ионы хлора находятся во внешней сфере комплекса. Заряды ионов внутренней и внешней сфер равны, но противоположны по знаку. В комплексном ионе различают центральную частицу -

комплексообразователь и координирующиеся вокруг него частицы (ионы или молекулы) - лиганды. Комплексообразователем в случае $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ является ион Cd^{2+} , а лигандами - молекулы аммиака. Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и лигандов; он может быть положительным, отрицательным и нулевым. Например:



В роли комплексообразователя могут выступать атомы неметаллов в различной степени окисления ($\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$) и нейтральные атомы металлов ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$). Но особенно характерно комплексообразование для ионов d-элементов ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$). Лигандами могут быть отрицательно заряженные ионы (Cl^- , F^- , OH^- , CN^- , NO_2^- и др.) и нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , CO и пр.). Общее число лигандов в комплексном ионе определяет координационное число комплексообразователя. Самыми распространенными координационными числами являются 4 (Pt^{2+} , Cu^{2+} , Au^{3+} , Cd^{2+} и др.) и 6 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Pt^{4+} и др.). Реже встречаются координационные числа 2, например у Ag^+ в $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, 3, например у Zn^{2+} в $\text{K}[\text{Zn}(\text{CN})_3]$, и совсем редко 5, 7, 8, 12. Для большинства комплексообразователей координационное число не постоянное. Величина его определяется многими факторами, в том числе и природой лигандов, например $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ и $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Известны комплексные соли смешанного типа - с различного рода лигандами во внутренней сфере, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. При отщеплении молекулы аммиака от иона ди-хлортетрааммин-кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ или при увеличении числа молекул NH_3 в нем соответственно увеличивается или уменьшается во внутренней сфере количество атомов хлора, так что координационное число остается неизменно равным шести:



Зная, что диссоциация комплексных соединений в растворах происходит с отщеплением ионов внешней сферы от комплекса, можно определить состав комплексного иона, изучая реакции двойного обмена этой соли и азотнокислого серебра или исследуя электропроводность разбавленных растворов соли.

Кроме донорно-акцепторной связи в образовании внутренних сфер комплексных соединений могут возникать и другие типы связей.

Элементы химической термодинамики

Лекция 7

Основные понятия химической термодинамики.

1 закон термодинамики. Энтальпия. Термохимия

Термодинамика изучает: а) переходы энергии из одной формы в другую, б) энергетические эффекты различных процессов и в) возможность, направление и предел протекания процессов в рассматриваемых условиях.

Химическая термодинамика изучает применение законов термодинамики к химическим и физико-химическим процессам.

Основные понятия термодинамики

Системой называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и, мысленно, обособляемых от окружающего мира.

Системы бывают:

-гомогенные - системы, внутри которых нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различающиеся по свойствам.

-гетерогенные - системы, имеющие такие поверхности.

Фазой - называют совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отграниченных от других поверхностью раздела. Гомогенная система всегда однофазна, а гетерогенная система состоит как минимум из двух фаз.

Системы, в которых происходит массо- или- теплообмен между её объектами, называют **термодинамическими**. Их подразделяют на:

-изолированные - системы, которые не обмениваются веществом и энергией с окружающей средой и имеют постоянный объём.

-закрытые - системы, которые не обмениваются веществом с окружающей средой, но могут обмениваться энергией.

-открытые - системы, свободные от этих ограничений.

Совокупность всех физических и химических свойств системы определяет её состояние. Величина, характеризующая состояние системы, называется **термодинамическим параметром состояния**.

Параметры, характеризующие свойства системы, зависящие от размеров системы, называются **экстенсивными** (объем, масса, площадь и т.д.). Параметры, характеризующие свойства системы, не зависящие от размеров системы, называются **интенсивными** (температура, давление и др.) Параметры, однозначно характеризующие систему и, поддающиеся непосредственному измерению, называются независимыми. Изменение какого-либо параметра x обозначается Δx , а в бесконечно малых величинах dx .

Уравнения, связывающие параметры состояния называются уравнениями состояния или функциями состояния. Если изменение какой-нибудь величины не зависит от пути превращения, то эта величина является свойством системы или **функцией состояния**, а ее дифференциал является полным.

Изменение какого-либо параметра в системе говорит о том, что в ней протекает **термодинамический процесс**.

Различают следующие термодинамические процессы:

- **изотермические**, протекающие при постоянной температуре;
- **изобарные**, протекающие при постоянном давлении;
- **изохорные**, протекающие при постоянном объеме;

- **адиабатные**, протекающие без передачи теплоты;
- **экзотермические**, протекающие с выделением теплоты;
- **эндотермические**, протекающие с поглощением теплоты.

2. В термодинамике важнейшими величинами являются **энергия, теплота, работа.**

Энергия- это качественная и количественная характеристика движения и взаимодействия материи. Химическую термодинамику интересует та энергия, которая заключена внутри системы, так называемая внутренняя энергия.

Внутренней энергией системы U- называется величина, характеризующая общий запас энергии системы, включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию колебательного движения атомов и атомных групп, энергию вращения электронов, энергию ядер атомов и др. виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии тела. Внутренняя энергия системы является функцией состояния системы, т.к. зависит только от начального и конечного состояния системы. Если внутренняя энергия системы уменьшается в ходе реакции ($\Delta U < 0$), то реакция протекает с выделением энергии в виде тепла Q (**экзотермическая реакция**). Если же внутренняя энергия в ходе реакции увеличивается, т.е. $\Delta U > 0$), то реакция протекает с поглощением энергии из внешней среды (**эндотермическая реакция**).

Энергия может передаваться либо в виде теплоты, либо в виде работы. Теплота и работа – это два возможных способа передачи энергии, В общем случае, теплота не является функцией состояния системы, так как она зависит от пути перехода. Работа, также не является функцией состояния системы. Наибольшее количество работы совершается в обратимых процессах. **Обратимым** называется процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без изменений в окружающей среде. В противном случае процесс является **необратимым**. Наибольшее количество работы называют максимальным и обозначают A_{max} . Рассмотрим обратимое расширение 1 моля газа, происходящее в цилиндре постоянного сечения S . Обозначим через p - внешнее давление, которое преодолевает наша система. Работа, выполненная системой при смещении поршня на dh , равна $\partial A = PSdh$, т.к. $Sdh = dV$, то $\partial A = P dV$, а

$$A = \int P dV \quad (1)$$

При расширении газа **в изобарном процессе**, когда $p = \text{const}$

$$A_{max} = \int P dV = P(V_2 - V_1) = RT(T_2 - T_1) \quad (2)$$

В изохорных процессах, при $dV = 0$ работа

$$A = 0 \quad (3)$$

При изотермическом процессе

$A_{max} = \int P dV = nRT \int dV/V = nRT \int d \ln V = nRT \ln V_2/V_1$. Таким образом,

$$A = nRT \ln V_2/V_1 \quad (4)$$

При адиабатном процессе газ совершает работу за счет внутренней

энергии, которая является функцией температуры. А потому

$$A_{\max} = c(T_2 - T_1) \quad (5),$$

где c - теплоемкость газа.

Теплоемкостью системы называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры.

$$C = Q / (T_2 - T_1)$$

Теплоемкость системы, соответствующая бесконечно малому изменению температуры, называется **истинной теплоемкостью** и определяется как предел

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} Q / (T_2 - T_1) = dQ / dT$$

Теплоемкость системы определяется как производное теплоты по абсолютной температуре. Теплоемкость пропорциональна массе вещества.

Когда теплоемкость относится к 1 г (1 кг) вещества, она называется **удельной теплоемкостью - c** , когда она относится к 1 молю - **мольной теплоемкостью** и обозначается C_m .

В зависимости от условий, различают несколько видов теплоемкостей. В случае нагревания вещества при постоянном объеме теплоемкость C_v , которой оно обладает называется **изохорной теплоемкостью** (или теплоемкостью при постоянном объеме). Так как при $V = \text{const}$ $\delta Q_v = dU$, то

$$(\delta Q / dT)_v = (dU / dT)_v = C_v.$$

Теплоемкость C_p , которой обладает тело, нагреваемое при постоянном давлении, называется **изобарной теплоемкостью** (или теплоемкостью при постоянном давлении). При $p = \text{const}$ $\delta Q_p = dH$, а

$$(\delta Q / dT)_p = (dH / dT)_p = C_p.$$

Изобарная теплоемкость всегда больше изохорной. Для идеальных газов разность между изобарной и изохорной мольными теплоемкостями равна газовой постоянной R :

$$C_p - C_v = R.$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ моль град. Значения мольных теплоемкостей для различных газов приведены в табл.5.

Таблица 5.

№	Мольная теплоемкость	Одноатомные газы	Двухатомные и линейные трехатомные	Нелинейные трехатомные и многоатомные молекулы
1	Изохорная C_v	$3/2 R$	$5/2 R$	$3 R$
2	Изобарная C_p	$5/2 R$	$7/2 R$	$4R$

Для конденсированных систем $C_v \approx C_p = 25$ Дж/моль К (закон Дюлонга – Пти) при достаточно высоких температурах. Теплоемкости многих веществ измерены и приводятся в справочниках в виде зависимостей от температуры, представленных в виде степенного ряда типа

$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$ или $C = a_0 + a_1 T - a_2 T^{-2}$
 для определенных интервалов температур.

Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики - это закон сохранения энергии для термодинамических систем. Он является постулатом и не может быть по существу доказан логическим путем, а вытекает из всей истории человеческого опыта. Такие законы называют законами природы. Справедливость этого закона доказывается тем, что ни одно его следствие не находится в противоречии с опытом. В установлении формы этого закона большую роль сыграли работы Г.И.Гесса, Маейра, Карно, Джоуля, Гельмгольца и др. Известны несколько формулировок, они по сути равноценны. Приведем несколько из них.

1. Все виды энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах и при взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь.

2. В изолированной системе общий запас энергии остается постоянным.

Первый закон, по сути, запрещает существование вечного двигателя, который мог бы постоянно совершать больше работы, чем потреблял бы энергии в процессе своего функционирования.

Пусть, например, некоторая система получает количество теплоты Q . Это тепло расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU , кроме того, может быть использовано для совершения какой-либо работы. Так, если газу, находящемуся в цилиндре с поршнем сообщить некоторое количество теплоты Q , то газ, во-первых, нагреется, т.е. возрастет его внутренняя энергия, и во-вторых, расширится, т.е. произведет работу поднятия поршня - A . Следовательно

$$Q = \Delta U + A \quad (6),$$

отсюда
$$\Delta U = Q - A \quad (7)$$

Для процессов связанных с бесконечно малыми изменениями.

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (8)$$

$$\text{и } dU = \delta Q - \delta A \quad (9)$$

3) В любом процессе приращение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ равно количеству теплоты сообщенной системе минус количество работы совершенной системой.

Уравнения (7 и 9) являются математическими выражениями 1 закона термодинамики.

Теплота процесса. Понятие об энтальпии.

Если реакция происходит при постоянном объеме системы ($\Delta V = \text{const}$ изохорный процесс), то работа $A = p \Delta v = 0$.

Если в этих условиях, не совершаются и другие виды работ, то по (7)

изменение внутренней энергии системы $\Delta U = Q_v$, где Q_v - тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме.

В термодинамике теплота, поглощенная системой считается положительной, а теплота, выделяемая системой, считается отрицательной.

Тогда, в случае экзотермической реакции $Q_v = \Delta U < 0$ а для эндотермической реакции $Q_v = \Delta U > 0$.

Химические реакции чаще проводятся не при постоянном объеме, а при постоянном давлении. При $p = \text{const}$ $\Delta = \int p dV = p(V_2 - V_1)$, тогда по (6)

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

Обозначив $U + pV = H$, получим новую термодинамическую функцию состояния H , называемую энтальпией, которая при постоянном давлении равна сумме внутренней энергии и работы расширения.

А теплота изобарного процесса будет равна изменению этой функции в процессе перехода системы из состояния 1 в состояние 2,

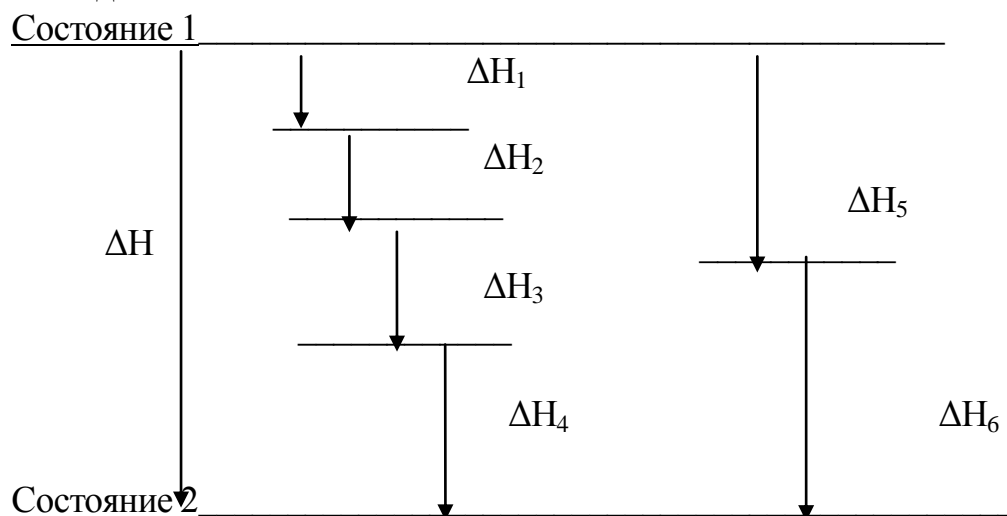
т.е. $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Для экзотермической реакции $\Delta H < 0$, для эндотермической $\Delta H > 0$.

Термохимия. Закон Гесса и его следствия

В 1840 году Г.И.Гесс описал закон, являющийся основным законом термохимии. Закон Гесса гласит: **тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.**

Другими словами, если из данных исходных веществ A_1, A_2, A_3, \dots можно разными путями получить заданные конечные продукты B_1, B_2, B_3, \dots , то независимо от путей получения, то есть от вида промежуточных реакций, суммарный тепловой эффект для всех путей будет одним и тем же. Представим процесс изотермического перехода исходных веществ (состояние 1) в конечные продукты (состояние 2) тремя путями в виде схемы:



Тепловые эффекты этих процессов связаны следующим образом:

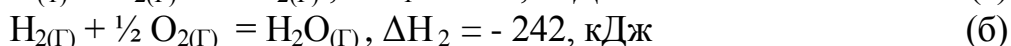
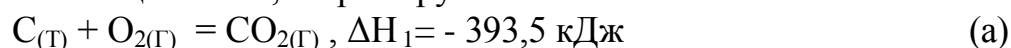
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Таким образом, **каким бы путём не получалось соединение — количество теплоты выделяющееся при его образовании всегда постоянно.**

Закон Гесса представляет собой химическое выражение первого закона термодинамики. Этот закон лежит в основе термохимии. Пользуясь законом Гесса можно, зная тепловые эффекты некоторых процессов, вычислять тепловые эффекты других. Для этого пользуются специальным методом расчета, основанном на применении термохимических уравнений. **Термохимическими называют уравнения, в которых, наряду с формулами веществ, указано их агрегатное состояние и тепловой эффект реакции.**

По закону Гесса, для вычисления теплового эффекта (энтальпии) ΔH реакции $C_{(г)} + 2H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + 2H_{2(г)}$

необходимо иметь данные о тепловых эффектах каких-нибудь других реакций с этими же веществами, к примеру



Получим искомое уравнение несложной комбинацией уравнений (а) и (б).

Для этого, из уравнения (а) вычтем удвоенное уравнение (б), т.е. проведем простые математические действия с этими уравнениями,

$C_{(г)} + O_{2(г)} - 2H_{2(г)} - O_{2(г)} = CO_{2(г)} - 2H_2O_{(г)}$, откуда получим искомое уравнение

$C_{(г)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$. Такой же комбинацией энтальпий реакций (а) ΔH_1 и (б) ΔH_2 получим требуемое значение

$$\Delta H = \Delta H_1 - 2 \Delta H_2 = -393,5 \text{ кДж} - 2 \cdot (-242) \text{ кДж} = -393,5 + 484 = 88,5 \text{ кДж}$$

Для экспериментального определения тепловых эффектов химической реакции пользуются специальными приборами, называемыми калориметрами. В них вся энергия химической реакции выделяется в виде тепла или работы, количество которых легко измеряется или учитывается. При расчётах энтальпий (тепловых эффектов) химических реакций большое значение имеют два вида энтальпий (тепловых эффектов) — **энтальпия образования** (теплота образования) и **энтальпия сгорания** (теплота сгорания). **Энтальпией образования называется тепловой эффект реакции образования одного моля данного соединения из простых веществ, находящихся в устойчивом агрегатном состоянии.** Энтальпии (теплоты) образования простых веществ в их наиболее стабильных состояниях при стандартных условиях принимают равными нулю. По энтальпиям (теплотам) образования веществ можно рассчитать **энтальпию химических реакций** т.е. тепловой эффект реакции, пользуясь следствием из закона Гесса.. Тепловой эффект реакции зависит от условий её проведения, поэтому справочные значения энтальпий образования относят к стандартному состоянию ($p=1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$, $T=298 \text{ К}$), их обозначают

значком $\Delta H_{обр}^0$.

Энтальпией сгорания называется тепловой эффект реакции окисления одного моля данного соединения кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов. Справочные значения энтальпий (теплот) сгорания различных соединений также относят к стандартному состоянию ($p=101325$ Па, $T=298$ К), приводятся в справочниках физико-химических величин и обозначают значком $\Delta H_{сг}^0$. По величинам энтальпий сгорания веществ, участвующих в химической реакции также можно вычислить её тепловой эффект пользуясь следствием из закона Гесса.

Следствия из закона Гесса:

Следствие 1.

Энтальпия химической реакции равна разности между энтальпиями образования продуктов реакции и энтальпиями образования исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{XP} = \sum \Delta H_{обр}^0 пр. - \sum \Delta H_{обр}^0 исх.в$$

Так для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, ΔH

$$\Delta H = (c\Delta H_{обр}^0 C + d\Delta H_{обр}^0 D) - (a\Delta H_{обр}^0 A + b\Delta H_{обр}^0 B)$$

Следствие 2: Энтальпия химической реакции равна разности между энтальпиями сгорания исходных веществ и энтальпиями сгорания продуктов реакции.

$$\Delta H_{XP} = \sum \Delta H_{сг}^0 исх.в - \sum \Delta H_{сг}^0 пр.$$

Для любой химической реакции типа $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, ΔH

$$\Delta H = (a\Delta H_{сг}^0 A + b\Delta H_{сг}^0 B) - (c\Delta H_{сг}^0 C + d\Delta H_{сг}^0 D)$$

Закон Гесса применим не только для вычисления энтальпий химических реакций, но и для расчетов энтальпий различных процессов, например, для определения энтальпий агрегатных превращений, энтальпий растворения, энтальпий гидратации и т.д.

Лекция 8

Второй и третий законы термодинамики.

Энтропия

Первый закон термодинамики не дает указаний относительно возможности осуществления процесса, полноте его протекания и пределе. Эти задачи выполняет второй закон термодинамики, который определяет, прежде всего, какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных условиях могут протекать самопроизвольно (т.е. без затраты энергии извне), каково количество работы, которое может быть получено при этом и каков предел течения этого процесса. То есть он устанавливает критерий осуществимости процесса, предсказание возможности, направление процесса и его предел.

В отличие от первого закона термодинамики, второй закон имеет более

ограниченную область применения, так как он применим лишь к системам с большим числом частиц, и носит статистический характер.

Второй закон термодинамики - это один из общих законов природы, сформулированный в виде постулата, обоснованного всем опытом человечества. Он изложен в работах Клаузиуса (1850), Томсона (Кельвина) (1851), Планка и имеет несколько равноценных по сути формулировок.

Самая ранняя формулировка второго закона термодинамики появилась раньше первого закона термодинамики, на основании работы французского инженера **С.Карно** (1824) и ее математической интерпретации **Б.Клапейроном** (1834), согласно которой **КПД (коэффициент полезного действия) идеальной тепловой машины всегда меньше единицы:**

$$\text{КПД} = A/Q = (T_1 - T_2)/T_1 < 1 \quad (1),$$

потому, что работа совершается только за счет части тепловой энергии, получаемой от внешнего источника с температурой T_1 (нагревателя), остальная часть тепла передается холодильнику с температурой T_2 , $T_1 > T_2$. В качестве холодильника может быть и окружающая среда, тогда тепло рассеивается в окружающей среде. Именно о таком пути передачи тепла от более нагретого тела к более холодному говорит в запретительной форме об обратном процессе формулировка второго закона термодинамики **по Р. Клаузиусу (1850): “теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более тепловому”**. Здесь ключевым словом является – «не может», нам остается только задуматься: «а как может?» и самим ответить, основываясь на собственном жизненном опыте – только от более теплого тела (нагревателя) - к более холодному (холодильнику). И убедиться, что несмотря на различие в формулировках, они обе - о возможном направлении процесса передачи теплоты.

Еще две формулировки второго начала

- по У.Томсону (1851): **“в природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара”**

- и по Кельвину-Планку **процесс превращения работы в теплоту необратим, т.е. вечный двигатель второго рода невозможен** также в запретительной форме говорят о том, что работа не может быть **единственным** результатом процесса, происходящего за счет тепловой энергии нагревателя (теплового резервуара). А какой же **еще** процесс может протекать с неизбежностью? Ответ один – передача тепла холодильнику, рассеивание тепла в окружающей среде, имеющей более низкую температуру, чем нагреватель. И именно поэтому нельзя обратимо (т.е без изменений в окружающей среде), перевести выполненную работу в исходное количество теплоты, полученное от нагревателя. А значит вечный двигатель второго рода, машина, которая бы позволила получить из работы большее количество энергии, чем она потратила, на выполнение работы, невозможен. И эти две разные по форме формулировки, по сути также о том, что работа совершается только за счет части тепловой энергии, полученной тепловой машины, а вторая часть этой энергии тратится непродуктивно, идет на

процесс передачи тепла от более горячего тела (нагревателя) к более холодному, а следовательно к.п.д. любой машины, меньше единицы. И опять мы вернулись к формулировкам Карно и Клаузиуса. Следовательно, все рассмотренные формулировки, по сути, равноценны.

Математическая формула второго закона термодинамики может быть строго получена при рассмотрении цикла Карно, состоящего из четырех последовательно проводимых обратимых процессов расширения и сжатия идеального газа, составляющего рабочее тело машины, в результате которых тепловая энергия преобразуется в механическую работу.

Мы же получим математическое выражение второго закона термодинамики, тоже исходя из формулировки Карно, но в результате более общих рассуждений.

Итак, по Карно, при работе даже самой идеальной тепловой машины не вся теплота переводится в работу. **Работа, совершается машиной за счет части тепловой энергии, которая называется свободной. Другая же её часть, которая ни при каких условиях не может быть переведена в работу, называется связанной энергией.** Обозначим свободную энергию в виде ΔG , а связанную- в виде ΔL , тогда теплота, получаемая машиной

$$Q = \Delta G + \Delta L \quad (2).$$

Установлено, что связанная энергия зависит от температуры процесса T и изменения некоторой термодинамической функции состояния системы, обозначаемой буквой S и называемой **энтропией**, т.е. $\Delta L = T\Delta S$. Имея в виду, что ΔL – это часть тепловой энергии Q и, переходя к бесконечно малым величинам имеем $\delta Q = T dS$, из которого получим **математическое выражение второго закона термодинамики**

$$dS = \delta Q / T \quad (3)$$

для обратимых процессов.

Для необратимых процессов оно имеет вид

$$dS > \delta Q_{\text{необр}} / T \quad (4)$$

Объединяя полученные соотношения (3) и (4) получим **выражение второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов:**

$$dS \geq \delta Q / T \quad (5),$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства- к необратимым процессам.

Подставляя в уравнение первого закона термодинамики значение $\delta Q \leq T dS$, получим выражение **объединенного 1 и 2 закона термодинамики:**

$$dU \leq TdS - \delta A \quad (6)$$

где знак = для обратимых процессов, а знак <- для необратимых.

Если система изолирована и не обменивается энергией с окружающей средой, то $\delta Q = 0$, тогда согласно (5)

$$dS > 0 \quad (7)$$

Это неравенство является **критерием самопроизвольности процесса.** Оно означает, что **в изолированной системе самопроизвольно, т.е. без затраты энергии, протекает только такой процесс, в результате которого**

энтропия возрастает. Это формулировка второго закона термодинамики для изолированных систем.

Очевидно, что **в изолированной системе самопроизвольный процесс идет до состояния равновесия, в котором энтропия имеет максимальное значение, а её изменение $dS=0$.** Если в изолированной системе совершается только обратимый процесс, то энтропия имеет постоянное значение. Для открытых и закрытых систем величина S может быть положительной или отрицательной.

Следовательно, **изменение значения энтропии в изолированных системах может служить критерием направления процесса.**

Если $\Delta S > 0$, то процесс протекает самопроизвольно в данном направлении,

если $\Delta S < 0$, то самопроизвольно процесс в данном направлении не протекает,

а если $\Delta S = 0$, то это значит, что система находится в состоянии равновесия.

Следует всегда помнить, что **второй закон термодинамики не является абсолютным**; он теряет смысл для систем, содержащих малое число частиц, и для систем космического масштаба. Второй закон, особенно в статистической формулировке, **неприменим к живым объектам**, которые представляют собой открытые системы и постоянно уменьшают собственную энтропию, создавая идеально упорядоченные молекулы, например, за счет энергии солнечного света, или энергии получаемой с пищей.

Все самопроизвольные процессы всегда сопровождаются увеличением энтропии и переводят систему из менее вероятного состояния в более вероятное. Наиболее вероятным является хаотичное расположение частиц и для этого состояния величина энтропии максимальна. Следовательно, **энтропия является мерой беспорядка в системе.**

Это объясняется статистической термодинамикой, согласно которой энтропия есть **мера беспорядочности системы на микроуровне.** Одно и то же состояние системы может отвечать различным распределениям энергии между отдельными молекулами, то есть данное макросостояние может быть осуществлено большим числом микросостояний.

Число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию системы называется термодинамической вероятностью (W).

Энтропия является функцией термодинамической вероятности. Вид этой функции определил Л.Больцман. Энтропия S прямо пропорциональна логарифму термодинамической вероятности W системы:

$$S = k \ln W \quad (8)$$

где W – число различных состояний системы, доступных ей при данных условиях, или **термодинамическая вероятность** макросостояния системы;

$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана.

Уравнение Больцмана лежит в основе статистической термодинамики.

В 1872 г. Л.Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики: **изолированная система эволюционирует (развивается) преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности.**

Хаотичное, беспорядочное состояние системы как наиболее вероятное обладает большим значением энтропии. Энтропия системы возрастает при переходе её из кристаллического (более упорядоченного) в жидкое и газообразное (менее упорядоченные) состояния $S_T. < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$.

И, наоборот, все процессы, в результате которых возрастает упорядоченность системы (конденсация, сжатие, полимеризация и т.д.) сопровождаются уменьшением энтропии.

Любое вещество имеет положительное значение энтропии, которое можно рассчитать, используя при этом **третье начало (закон) термодинамики- постулат Планка.**

В 1911 г. Макс Планк, Льюис, Рендел предложили следующий постулат: **энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю, т.е.**

$$\text{при } T \rightarrow 0 \quad \lim S = 0 \quad (9)$$

являющийся третьим законом термодинамики. Его формулируют обычно следующим образом: **любое вещество имеет положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия может стать равной нулю и она равна нулю для чистых, правильно образованных кристаллических веществ.**

Этот постулат позволяет вычислять абсолютные значения энтропии любого вещества по формуле:

$$S = \int C_T dT/T + \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} + \int C_{\text{ж}} dT/T + \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} + \int C_{\text{г}} dT/T \quad (10)$$

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Изменение энтропии в различных процессах вычисляют по формулам:

а) Для любой химической реакции типа $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta S = S_{\text{пр}} - S_{\text{исх.в}}, \text{ т.е. } \Delta S^0 = \sum S_{\text{пр}}^0 - \sum S_{\text{исх.в.}}^0 \quad (11)$$

Если рассчитанное по этому уравнению значение $\Delta S > 0$, то реакция может идти слева направо, если же $\Delta S < 0$, то идет обратная реакция. Если $\Delta S = 0$, то система находится в равновесии. Таким образом, изменение энтропии процесса – есть критерий его направленности. С целью сравнения и табулирования значений энтропии различных веществ их относят к стандартному состоянию и обозначают S^0 .

б) Расчет изменения энтропии при фазовых превращениях (изобарно- изотермические процессы плавления, кристаллизации, испарения, конденсации и т. д.) проводят по формуле:

$$\Delta S = \Delta H/T \quad (12)$$

где ΔH – теплота фазового перехода.

в) Расчет изменения энтропии для изобарного процесса

Так как $\delta Q_p = C_p dT$, то

$$\Delta S = \int C_p/T dT. \quad (13)$$

Теплоемкость процесса может задаваться степенным рядом и интегрироваться по уравнению. Если же C_p не зависит от температуры, то выражение упрощается:

$$\Delta S = C_p/T dT = C_p \ln T_2/T. \quad (14)$$

г) Расчет ΔS для изохорного процесса

$$\Delta S = \int C_v/T dT = C_v \ln T_2/T, \quad (15)$$

д) Изменение энтропии в процессе диффузии газов вычисляются по уравнению:

$$\Delta S = 2,3 R (n_1 \lg V/V_1 + n_2 \lg V/V_2), \quad (16)$$

где n_1 и n_2 – число молей 1 и 2 газов; V_1 и V_2 – начальные объемы газов; V – объем смеси газов.

Лекция 9

Свободная энергия Гиббса. Термодинамика химического и фазового равновесий

Условимся рассматривать только процессы, протекающие при изобарно-изотермических условиях. Тогда $Q_h = \Delta H$ и выражение (2) можно записать в виде $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, из которого получим выражение для свободной энергии системы $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (5) из чего вытекает, что $G = H - TS$. Это определение термодинамической функции, называемой **свободной энергией Гиббса или изобарно – изотермическим потенциалом**. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG отражает влияние двух факторов на направление процесса – стремления системы к наиболее устойчивому состоянию, мерой которого является изменение энтальпии – ΔH и стремление к наиболее вероятному состоянию, мерой которого является величина ΔS .

Для решения вопроса о возможности протекания процесса необходимо иметь **количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. С его помощью можно было бы устанавливать возможность, предел и условия его протекания.**

За такой критерий химии приняли изобарно-изотермический потенциал или энергию Гиббса – G . **Убыль этого потенциала – ΔG и является мерой химического сродства, движущей силой процесса.** Убыль энергии Гиббса ΔG не зависит от пути процесса и равна максимальной работе, которую можно получить при переходе от одного состояния к другому, т.е. $-\Delta G = A$.

Условием же принципиальной осуществимости процесса, т.е. возможности самопроизвольного протекания процесса является неравенство $\Delta G < 0$.

Индикатором же невозможности процесса является неравенство $\Delta G > 0$.

Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ очевидно, что протеканию процесса, т.е. условию $\Delta G < 0$ способствует сочетание $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, т.е. направление процесса определяется соотношением между «порядком» и «беспорядком» в системе. Очевидно, **самопроизвольно могут протекать только те**

процессы, в которых энтропия возрастает, а свободная энергия уменьшается.

Если величина ΔH отражает взаимное влечение атомов в молекуле, способность их к агрегации, то величина ΔS отражает противоположную тенденцию - стремление к дезагрегации и беспорядку.

Для любой химической реакции можно вычислить ΔG , так же как ΔH по первому следствию из закона Гесса: $\Delta G_{\text{х.р}} = \sum \Delta G_{\text{к.пр}} - \sum \Delta G_{\text{исх.в}}$. Значения ΔG сильно зависят от концентрации веществ, поэтому для сравнения различных реакций используют стандартные значения величин ΔS^0 и ΔG^0 , за которые обычно принимают их значения в стандартном состоянии, когда значения концентраций веществ равны 1 моль/кг H_2O , парциальные их давления равны 101 кПа и вещества находятся в устойчивых агрегатных состояниях. Значение величин этих термодинамических функций приводятся в справочниках физико-химических величин.

Значение ΔG^0 можно рассчитать и по уравнению $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ зная значения других термодинамических функций (ΔH^0 и ΔS^0) при стандартных условиях, рассчитав их пользуясь следствиями из закона Гесса.

Любая химическая реакция может самопроизвольно протекать только в направлении, приближающем систему к равновесию. Это одна из формулировок второго закона термодинамики. Если в системе наступило состояние химического равновесия, то дальнейшее изменение энергии Гиббса происходить не будет, т. е. $\Delta G = 0$.

Истинное химическое равновесие в системе характеризуется следующими признаками: а) при отсутствии внешних воздействий состояние системы не меняется во времени; б) система следует за внешним воздействием, если оно снимается, то она возвращается в исходное состояние; в) состояние системы будет одинаковым независимо от того с какой стороны она подходит к равновесию.

Истинное состояние равновесия наиболее устойчивое, комфортное состояние системы и всякое отклонение от него требует затраты внешних сил.

Химическое равновесие характеризуется **константой равновесия, равной отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степенях равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.**

Так для процесса $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

В этом случае константа равновесия выражена через равновесные давления реагирующих веществ. Она так же может быть выражена через равновесные концентрации участников реакции, мольные доли и т.д. Константа равновесия связана с энергией Гиббса очень важным соотношением – уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right)$$

С помощью уравнения изотермы можно сравнивать различные химические процессы по их способности к самопроизвольному протеканию, т.е. оценить величину химического сродства. Такое сопоставление проводят при условии $p=1$ атм., и $T=25^\circ\text{C}$ и $a=1$. Эти условия называются стандартными. Для газов принимают, что $p_C^c = p_D^d = p_A^a = p_B^b = 1$ атм., тогда

$$\ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = 0, \text{ а } \Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

Величину ΔG^0 называют химическим сродством.

Максимальная работа в стандартных условиях равна:

$$A_{\max} = -\Delta G^0 = RT \ln K_p$$

Влияние температуры определяется знаком теплового эффекта реакции. Эта зависимость передается уравнением изобары реакции

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2$$

Из этого уравнения видно, что константа равновесия увеличивается с повышением температуры в эндотермических реакциях. В эндотермических реакциях $\Delta H > 0$, следовательно, правая часть уравнения изобары положительна; чтобы и левая часть была положительной, K_p должна увеличиваться с ростом температуры. Если же реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), то K_p увеличивается при понижении температуры.

Влияние давления. Эта зависимость передается уравнением Планка $d \ln K_N / dp = -\Delta V / RT$. Согласно этому уравнению изменение давления не влияет на равновесие реакций, протекающих без изменения объема системы, т.к. при $\Delta V = 0$, $d \ln K_N / dp = 0$. **Увеличение же внешнего давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объема** (если $\Delta V < 0$, то $d \ln K_N / dp > 0$ то есть K_N увеличивается с ростом p). Наоборот, **уменьшение давления благоприятствует течению реакции, сопровождающейся увеличением объема** ($\Delta V > 0$; $d \ln K_N / dp < 0$).

Уравнения изобары и уравнение Планка являются математическим обоснованием принципа подвижного равновесия Ле-Шателье:(1884):если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, которое ослабляет эффект этого воздействия и положение равновесия сместится в том же направлении.

Химический потенциал. Термодинамика фазовых равновесий

Величина изобарного потенциала в открытых многокомпонентных системах (например, растворах, гетерогенных системах) отнесенная к 1 молю любого из компонентов системы, например i - компонента, называется парциальным мольным изобарным потенциалом данного компонента или

химическим потенциалом данного i-компонента и обозначается

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P, \sum n_i}$$

Химический потенциал любого компонента в смеси является частной производной изобарного потенциала по числу молей данного компонента.

Химический потенциал газообразных веществ зависит от давления, а жидких и газообразных веществ от концентраций. Эти зависимости можно передать соотношениями: $\mu = \mu^0 + RT \ln p_i$ $\mu = \mu^0 + RT \ln c_i$

Из того, что полный дифференциал всей системы равен сумме всех частных производных и определения химического потенциала следует, что

$$dG = \sum \mu_i \delta n_i$$

При протекании самопроизвольного процесса в системе это выражение должно быть отрицательным, т.е. $dG = \sum \mu_i \delta n_i < 0$. Это неравенство является **фундаментальным термодинамическим условием протекания самопроизвольного процесса**, а при равновесии в системе оно равно нулю, т.е. $dG = \sum \mu_i \delta n_i = 0$. Данное равенство является **термодинамическим условием (критерием) фазового равновесия**. Применение данного равновесия к наиболее простым двухкомпонентным системам приводит к важному критерию фазового равновесия: химический потенциал каждого компонента в обеих фазах в состоянии равновесия одинаков, т.е. $\mu_i^1 = \mu_i^2$

В неравновесном состоянии, когда $\mu_i^1 > \mu_i^2$ **вещество самопроизвольно переходит из фазы, где его химический потенциал больше в фазу, где его химический потенциал меньше.**

Правило фаз Гиббса. В 1876 году Гиббсом был сформулирован один из самых общих законов в физической химии - **закон равновесия фаз**, называемый **правилом фаз**. Он основывается на втором законе термодинамики и относится к системам, находящимся в равновесии.

Это правило можно сформулировать так: **число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два, т.е.**

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

где C - число термодинамических степеней свободы системы, определяющее число независимых параметров системы, которое можно произвольно менять (в известных пределах) не изменяя при этом числа или вида фаз системы.

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз в системе.

Если на систему действует n факторов, то правило фаз можно выразить след. формулой: $C + \Phi = K + n$, согласно которой **сумма числа степеней свободы системы и числа фаз ее равна сумме числа независимых компонентов и числа внешних факторов, влияющих на равновесие этой системы.**

Независимыми компонентами называют химические вещества,

являющиеся независимыми составляющими системы. Это значит, что в качестве независимых компонентов выбираются те вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всей системы. Для систем, в которых не происходит химических реакций, число компонентов равно числу составляющих веществ. Для систем, в которых протекают химические реакции, число независимых компонентов равно числу компонентов минус число реакций между ними.

Классификация систем :

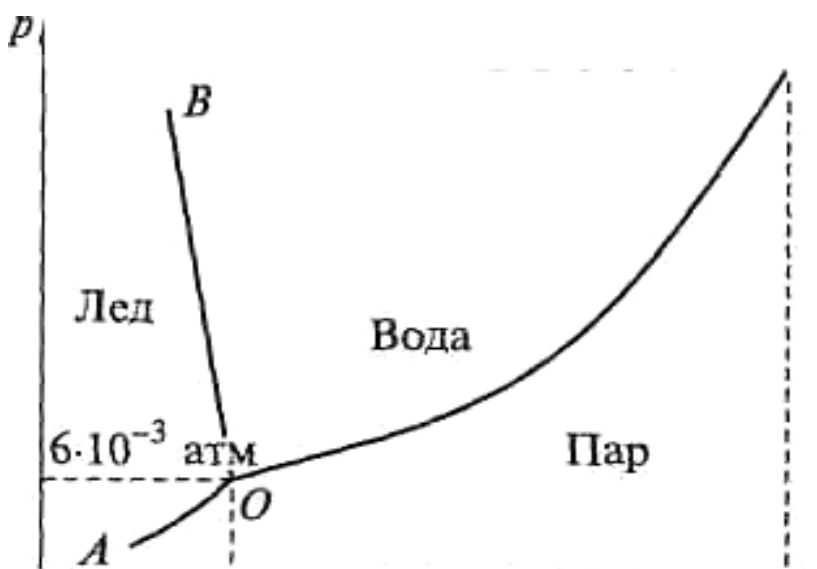
1. по числу компонентов (одно-, двух-, трех-компонентные и др.)
2. по числу фаз (одно-, двух-, трехфазные и др.)
3. по числу степеней свободы (инвариантные- $C=0$; моновариантные, бивариантные и т.д.)

Рассмотрим правило фаз для однокомпонентных систем на примере диаграммы состояния воды. При $K=1$ правило фаз имеет вид $C = 3 - \Phi$. Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентной системе не может быть больше трех. **Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы, называется фазовой диаграммой или диаграммой состояния** (см. рис.1). Их строят по опытным данным и широко применяются для характеристики и анализа различных систем.

Кривая ОС представляет зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры. Кривая ОА - зависимость давления насыщенного пара льда от температуры и кривая ОВ – зависимость температур замерзания воды от внешнего давления. Эти зависимости выражаются уравнением Клаузиуса – Клайперона

$$\Delta H/T = dp/dT \cdot \Delta V$$

Оно связывает изменение давления насыщенного пара с температурой, изменением объема системы и тепловой эффект процесса. Эти три кривые делят поле диаграммы на три части, каждая из которых отвечает одному из агрегатных состояний воды - пару, жидкой воде и льду. Сами кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами системы. Жидкость - пар (кривая ОС), лед - пар (кривая ОА), лед - жидкость (кривая ОВ).



$273,16 \text{ K}$
 T
 $T_{\text{кр}} = 647,1 \text{ K}$

Рис.1. Фазовая диаграмма воды

Точка же О характеризует условия одновременного равновесия между всеми тремя фазами - паром, водой и льдом. Она имеет координаты $p=4,58$ мм рт.ст., т.е $610,5$ Па и $t= 0,0100^{\circ}\text{C}$. Число степеней свободы в тройной точке равно нулю, система в этой точке безвариантна. При 0°C и $p= 760$ мм рт.ст. лед находится в равновесии с водой, насыщенным воздухом

Однофазные системы - двухвариантны, двухфазные системы - одновариантны, трехфазные системы - безвариантны.)

Лекция 10

Химическая кинетика и элементы катализа. Влияние природы реагирующих веществ и среды на кинетику химических реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации, температуры, катализатора. Кинетическая классификация реакций

Общие понятия и определения

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических процессов, а так же зависимость их от различных факторов.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующего вещества в единицу времени, рассчитанным на единицу его стехиометрического коэффициента: $V = \pm \frac{1}{\gamma} \frac{dC_i}{dt}$.

Так как скорость реакции может определяться по изменению концентрации любого реагирующего вещества, то с учетом стехиометрического коэффициента γ_j она равна $V = \pm \frac{1}{\gamma_i} \frac{dC_i}{dt}$, где C_i - концентрация i -го компонента в момент времени t . Знак "-" используют, когда скорость определяется по убыли исходного вещества, "+" - по изменению концентрации продукта.

Скорость реакции имеет размерность $[\text{C t}^{-1}]$, т.е. моль/л·с. На скорость химических реакций влияют различные факторы: природа реагирующих веществ, концентрация, температура, наличие катализаторов, среда в которой протекает реакция.

Реакции, в которых реагирующие вещества и продукты их взаимодействия находятся в одной фазе называются **гомогенными**, если реагирующие вещества и продукты находятся в разных фазах - **гетерогенными**.

Далее будем рассматривать кинетику только гомогенных процессов.

Влияние природы реагирующих веществ и среды на кинетику химических реакций

Протекание химических реакций всегда сопровождается разрывом и образованием связей, процессом, зависящим как от химической природы реагентов, так и от среды, в которой происходит реакция. По этому признаку различают реакции **гомолитические** (или радикальные) и **гетеролитические** (или ионные). В **гомолитических** реакциях возникновение связей осуществляется путем спаривания электронов двух реагирующих частиц, разрыв связей - путем разделения спаренных электронов. Гомолитический разрыв связей происходит обычно в газофазных реакциях, в растворах же наблюдается только при малой диэлектрической проницаемости среды, и среда, в этих случаях, мало влияет на кинетику процесса.

В **гетеролитических** же реакциях взаимодействие происходит за счет электронов, которые были уже спаренные до реакции. Такие реакции характерны для растворов, они протекают с перераспределением зарядов между реагирующими частицами, образованием активированного комплекса и перестройкой сольватных оболочек. Поэтому скорость гетеролитических реакций, в противоположность гомолитическим сильно зависит от природы растворителя.

Зависимость скорости реакции от концентрации

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции отражена в постулате Гульдберга и Вааге, являющимся основным законом химической кинетики (закон действия масс), согласно которому **скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна концентрации реагентов в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту в химическом уравнении реакции**. Так, для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ скорости прямой и обратной реакции задаются формулами:

$$V_1 = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A^a C_B^b$$

$$V_2 = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = k_2 C_C^c C_D^d$$

где k_1 и k_2 - константы скорости, соответственно, прямой и обратной реакции. Физический смысл константы скорости заключается в том, что она равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ равных единице. Её часто называют удельной скоростью реакции. Из этого следует, что константа скорости зависит от всех факторов, которые влияют на скорость реакции, кроме концентраций реагирующих веществ.

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны: $V_1 = V_2$.

Зависимость скорости реакции от температуры

С повышением температуры скорость реакции резко возрастает. Эта зависимость приблизительно описывается эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**, согласно которому **при нагревании на каждые 10 градусов константа скорости реакции увеличивается в 2-4 раза:**

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma = 2 \div 4 \quad (1)$$

где γ – температурный коэффициент реакции. Если температура реакции повышается от T_1 до T_2 , то зависимость скорости реакции от температуры можно представить следующей формулой:

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (2),$$

откуда
$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (3)$$

Более точно зависимость скорости реакции от температуры описывается **уравнением Аррениуса:**

$$k = A e^{-E/RT} \quad (4)$$

где A – константа Аррениуса, не зависящая от температуры, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

В дифференциальной форме это уравнение имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (5)$$

Интегрируя это уравнение и считая, что энергия активации в интервале температур от T_1 до T_2 не зависит от температуры получим уравнение Аррениуса в логарифмической форме

$$\ln K = E / RT + B \quad (6),$$

где K – константа равновесия реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, B – постоянная интегрирования.

Для исключения постоянной интегрирования запишем уравнение (6) для двух температур T_1 и T_2 : $\ln k_{T_1} = E_1/RT_1$ и $\ln k_{T_2} = E_2 /RT_2$ вычтем из второго уравнения первое и получим

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7),$$

которое приведем в вид

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (8)$$

Из полученного уравнения легко можно рассчитать величину энергии активации E :

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_1 / k_2)}{T_2 - T_1} \quad (9)$$

Величина энергии активации связана с постоянной Аррениуса соотношением

$$E = - A R \quad (10)$$

Физический смысл энергии активации легко уяснить, рассмотрев диаграмму изменения энергии реагирующей системы (рис.1) для реакции: $AB + C = A + BC$. При переходе системы из состояния 1 в состояние 2, если реакция экзотермическая, запас энергии продуктов реакции меньше, чем исходных веществ. Разность энергии двух уровней 1 и 2 равна тепловому эффекту реакции $\Delta H = E_1 - E_2$. С другой стороны, уровень К определяет тот наименьший запас энергии, необходимый для протекания процесса через промежуточное состояние - активированный комплекс.

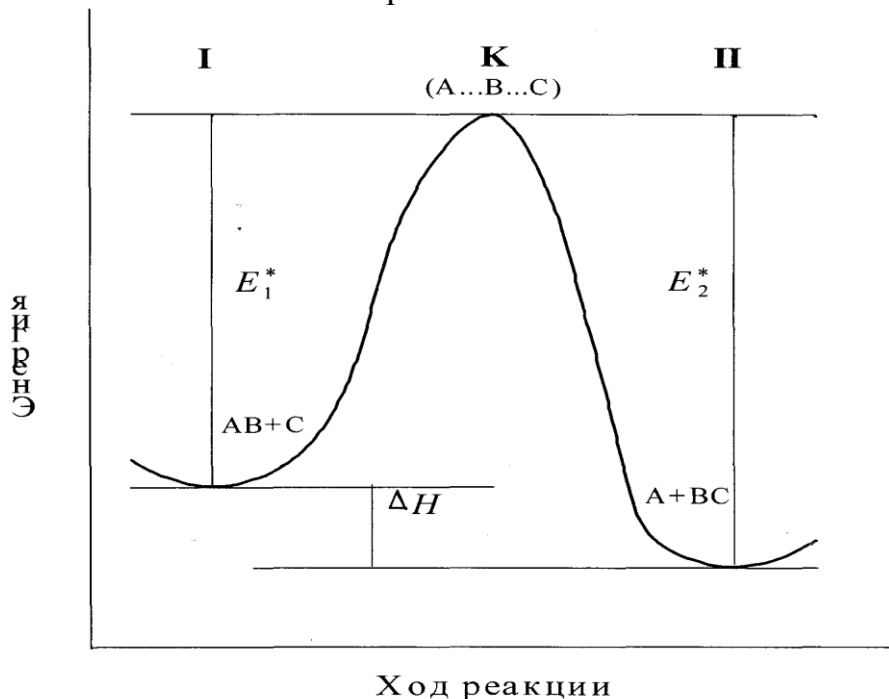


Рис.1. Энергетическая диаграмма реакции $AB+C \rightarrow A+BC$

Разность между энергиями уровня К и уровня 1 представляет энергию активации прямой реакции E_1^* , а разность энергий уровня К и уровня 2 - энергию активации E_2^* -обратной реакции. Разность $E_1^* - E_2^*$ равна тепловому эффекту реакции $\Delta H = E_1^* - E_2^*$. По пути перехода системы из состояния 1 в 2 система должна перейти так называемый "энергетический барьер". Проскочить через этот барьер могут только "активные" молекулы, обладающие энергией, превышающей энергию активации.

Энергией активации называется то избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию.

Удобным методом расчета E является графический. Поскольку зависимость $\ln k$ от $1/T$ (соответствующая уравнению $\ln k = -E/RT + \text{const}$) представляет собой в координатах $(\ln k - 1/T)$ прямую линию, то ее тангенс угла наклона ($\text{tg } \varphi = E/R$) позволяет рассчитать искомую энергию активации.

Зависимость скорости реакции от катализатора

Явление изменения скорости реакции, происходящее под действием катализаторов называется катализом. Катализаторами называются вещества, которые не расходуются в реакции, но способствуют изменению ее скорости. Различают положительный и отрицательный катализ. При положительном катализе скорость реакции увеличивается, при отрицательном - уменьшается. Если свойствами катализатора обладает один из продуктов реакции, то это явление называют автокатализом, а реакции - автокаталитическими.

В зависимости от агрегатного состояния реагирующих веществ и катализатора различают **гомогенный** и **гетерогенный катализ**. Если реагенты и катализатор находятся в одной фазе, то **катализ** называется **гомогенным**, если в разных - **гетерогенным**.

Каталитические реакции имеют свои особенности:

- количество катализатора остается неизменным;
- катализатор не изменяется химически в ходе реакции;
- ничтожно малое количество катализатора значительно изменяет скорость реакции, причем ускорение реакции пропорционально концентрации катализатора;
- действие катализаторов специфично;
- катализатор в одинаковой степени влияет на скорость прямой и обратной реакции;
- катализаторы чувствительны к присутствию посторонних веществ, которые могут либо уменьшить активность катализаторов (каталитические яды) либо увеличить активность катализаторов (промоторы).

В присутствии катализатора снижается энергия активации, изменяется механизм реакции и она протекает по другому, энергетически более выгодному пути. Этим и объясняется увеличение скорости реакции под действием катализатора.

Кинетическая классификация реакций

В химической кинетике реакции разделяют по ряду признаков:

- по числу частиц, участвующих в реакции (**молекулярность** и **порядок** реакции);
- по природе частиц, участвующих в элементарном акте реакции (**молекулярные, ионные, цепные**) - по числу фаз (**гомогенные** и **гетерогенные**);
- по применимости катализаторов (**каталитические, автокаталитические** и **некаталитические**);
- по степени сложности и механизму протекания (**обратимые** и **необратимые, изолированные** и **параллельные, последовательные, сопряженные**).

Молекулярность реакции

По числу молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения различают **мономолекулярные**, **бимолекулярные** и **тримолекулярные** реакции. Реакции большей молекулярности практически не встречаются.

Порядок реакции

Порядком реакции называется число, равное сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ в уравнении скорости реакции. Так, для реакции $aA + bB = cC + dD$ скорость прямой реакции равна $V = kC_A^a C_B^b$. Общий порядок n этой реакции равен $a + b$, где a и b - **частные порядки** по веществам A и B . Если $n = 1$, то это реакция **первого** порядка, если $n = 2$ - реакция **второго** порядка и т.д.

Порядок реакции - величина формальная. Он может быть положительным или отрицательным, целым или дробным, а также нулевым.

Порядок реакции определяется опытным путем и является чисто эмпирической величиной. Он может не совпадать с молекулярностью реакции. Одной из причин этого явления является сложный, многостадийный механизм протекания реакции.

Порядок реакции можно менять, варьируя условия протекания реакций, например, изменяя концентрации веществ. Дробный порядок реакции указывает обычно на протекание нескольких стадий или на протекание обратимых реакций.

Реакции **нулевого** порядка наблюдаются при независимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Это возможно при проведении реакции в большом избытке реагентов.

Реакции нулевого порядка встречаются редко. Скорость таких реакций чаще зависит не от концентрации, а от других факторов, например количества, или от количества поглощенной энергии.

Кинетическое уравнение для реакций нулевого порядка имеет вид:

$-dc / dt = k$. Интегрируя его получим

$$k = (c_0 - c) / t$$

где c_0 - начальная концентрация реагентов.

Реакции первого порядка. К этим реакциям относятся реакции изомеризации, термического разложения веществ, радиоактивного распада и многие бимолекулярные реакции, при условии, что концентрация одного из компонентов, взята в большом избытке.

Скорость таких реакций определяется уравнением

$$V_1 = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^a$$

В интегральном виде получим $\ln \frac{c_0}{c} = kt$ или $k = \frac{1}{t} \ln c \frac{c_0}{c_0 - x}$.

Константа скорости реакций первого порядка имеет размерность, обратную времени (c^{-1} ; мин^{-1}).

Реакции второго порядка. Различают два типа реакций второго

порядка: в одном случае реагируют молекулы одного и того же вещества, (например, $A + A \rightarrow D$)), в другом - две молекулы разных веществ ($A + B \rightarrow C$).

Примерами реакций второго порядка являются реакции образования молекул из атомов иода ($2I_{(г)} \rightarrow I_{2(г)}$), реакции омыления эфира щелочами (например $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$) и др.

Дифференциальное уравнение **скорости реакции второго** порядка имеет вид

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = k c_1 c_2, \text{ где } c_1 \text{ и } c_2 \text{ — текущие концентрации 1 и 2 —го веществ.}$$

Интегрируя это уравнение получим выражение для константы скорости реакции второго порядка

$$K = \frac{1}{t(c_2^0 - c_1^0)} \ln \frac{c_1^0(c_2^0 - c_x)}{c_2^0(c_1^0 - c_x)}, \text{ где } c_x \text{ — количество вещества, прореагировавшего}$$

к моменту времени t .

Разновидностью реакций второго порядка являются автокаталитические реакции, в которых концентрация катализатора увеличивается со временем.

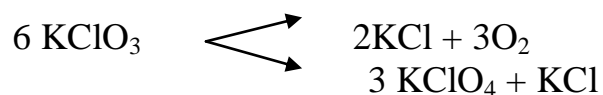
По механизму протекания реакции делятся на простые и сложные. Простые реакции обычно состоят из одной стадии.

Сложными реакциями называют реакции, состоящие из нескольких простых.

Обратимыми называются реакции, которые протекают одновременно в двух противоположных направлениях, например $A \rightleftharpoons B$.

Последовательными называют реакции типа $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$. Если одна из стадий протекает с меньшей скоростью по сравнению с остальными, то общая скорость процесса определяется именно скоростью этой стадии, которая называется **лимитирующей**.

Параллельными называют реакции, в которых исходные вещества реагируют с одновременным образованием различных продуктов. Примером может служить реакция разложения бертолетовой соли:



В последнее время особый интерес приобрели **колебательные реакции**, суть которых примитивно можно свести к следующему. В некоторой системе вещество A превращается в вещество B , которое снова превращается в A и так происходит в течение некоторого времени. Энергию колебательный процесс получает от некоторой третьей реакции, происходящей с выделением теплоты. В колебательных реакциях одна из стадий протекает как автокаталитическая. Отличительной особенностью колебательных реакций является их высокая чувствительность к изменениям условий, наличию примесей и т.д. Колебательные процессы особенно часто встречаются в биологических системах. Ферментативные реакции часто проявляют колебательный характер.

Цепными называются реакции, протекающие с участием химически активных частиц (радикалов) и состоящие из большого числа повторяющихся стадий. Первичная реакция, начатая одной активной частицей. Может вызвать целую цепь дальнейших стадий. Типичным примером цепной реакции служит взаимодействие хлора с водородом на свету, протекающая по свободно-радикальному механизму.

Лекция 11

Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Растворы неэлектролитов. Диффузия и осмос. Давление пара растворов. Законы Рауля

В природе и технике широко распространены дисперсные системы. Это такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в виде частиц внутри другого вещества.

В дисперсных системах различают дисперсную фазу – мелкораздробленное вещество и дисперсионную среду – однородное вещество, в котором распределена дисперсная фаза. Например, в мутной воде, содержащей глину, дисперсной фазой являются твердые частички глины, а дисперсионной средой – вода; в тумане дисперсная фаза – частички жидкости, дисперсионная среда – воздух, в молоке дисперсная фаза – частички жира, дисперсионная среда – жидкость.

К дисперсным системам относятся обычные растворы, коллоидные растворы, а также суспензии и эмульсии. По степени дисперсности (раздробленности) системы делятся на:

- I. Грубодисперсные системы ($>100\text{нм}$) ($1\text{нм}=10^{-9}\text{ м}$)
 - 1) суспензия (тв/ж, глина/вода)
 - 2) эмульсия (ж/ж, молоко)
- II. Высокодисперсные системы ($<100\text{нм}$)
 - 1) коллоидный раствор (1-100нм)
 - 2) истинный раствор ($<1\text{нм}$)

Истинные растворы состоят из молекул, атомов или ионов растворенного вещества. Их следует рассматривать как однофазные системы. Такие системы называют гомогенными, внутри них отсутствуют поверхности раздела – все части однородны по составу и свойствам.

Растворы – это гомогенные (однофазные) системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Примером газообразного раствора может служить воздух (раствор O_2 , H_2O , CO_2 и благородных газов в N_2 , т.к. содержание N_2 в воздухе составляет 78%), жидкого – раствор сахара в воде, твердого – многочисленные сплавы металлов (сплав Ni и Cu , из которого делают разменную монету, сплав Ag и Au).

Один из компонентов раствора считается растворителем, а остальные –

растворенными веществами. Растворителем считают то вещество, количество которого преобладает в данной системе. Наиболее важный вид растворов – жидкие растворы.

Способы выражения концентрации растворов

Важнейшей характеристикой раствора является его концентрация, т.е. содержание в нем растворенного вещества. В химии используются несколько методов выражения концентрации растворов. Мы рассмотрим наиболее распространенные из них.

1. **Массовая доля растворенного вещества** – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р-ра}}},$$

где $\omega_{\text{в}}$ – массовая доля растворенного вещества;

$m_{\text{в}}$ – масса растворенного вещества;

$m_{\text{р-ра}}$ – общая масса раствора.

Выражают массовую долю в % или в долях единицы.

2. **Молярная доля растворенного вещества** $x_{\text{в}}$ – отношение числа молей данного вещества в растворе к общему числу молей веществ, образующих раствор:

$$x_{\text{в}} = \frac{n_{\text{в}}}{\sum n_i};$$

Сумма молярных долей всех веществ равна единице.

3. **Молярная концентрация (или молярность)** – означает число молей растворенного вещества (моль), содержащихся в 1 литре раствора. Молярная концентрация – отношение количества растворенного вещества (моль) к объему его раствора:

$$C_{\text{м}} = \frac{n_{\text{в}}}{V_{\text{р-ра}}},$$

где $C_{\text{м}}$ – молярная концентрация растворенного вещества;

$n_{\text{в}}$ – количество вещества в растворе;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

Молярность выражается в моль/л.

Молярный раствор – раствор, в 1л которого содержится 1 моль растворенного вещества.

4. **Моляльность раствора** – отношение числа молей растворенного вещества к массе растворителя m :

$$C_{\text{м}}(B) = \frac{n_{\text{в}}}{m}$$

Моляльность выражается в моль/кг.

5. **Нормальная концентрация (или нормальность)** – означает число грамм- эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 литре

раствора:

$$C_H = \frac{\mathcal{E}_B}{V_{p-ra}}$$

Нормальность выражается в г-экв/л.

Нормальный раствор- раствор, в одном литре которого содержится 1 г-экв растворенного вещества. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. Обозначив нормальности двух реагирующих растворов через N_1 и N_2 и объемы их через V_1 и V_2 , приходим к выводу, что

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad \text{или} \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Объемы реагирующих друг с другом растворов обратно пропорциональны их нормальным концентрациям.

б. **Титр (Т)** – количество растворенного вещества В (г или мг), содержащегося в 1 мл раствора:

$$T_B = \frac{m(B)}{V_{p-ra}}$$

Титр выражается в г/мл или мг/мл.

Способность вещества растворяться в воде называют растворимостью. В воде могут растворяться твердые, газообразные и жидкие вещества. По растворимости в воде вещества разделяют на:

- хорошо растворимые;
- малорастворимые;
- практически нерастворимые.

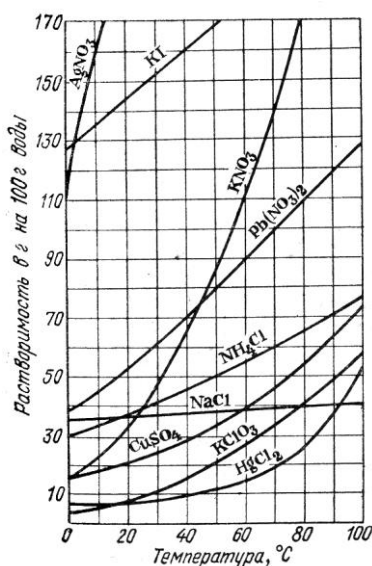


Рис.1. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры

Растворимость вещества показывает сколько безводного вещества в граммах может раствориться в 100 граммах растворителя. Растворимость зависит от природы вещества, температуры и давления. Зависимость растворимости от температуры удобно выражать графически в виде кривых растворимости. Как видно из рис.1, растворимость NaCl увеличивается при повышении температуры очень медленно, а KNO₃ – очень быстро. Мера растворимости вещества при данных условиях – его содержание в насыщенном растворе. Насыщенный раствор – это раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества, т.е. сколько вещества переходит в раствор, столько же и будет кристаллизоваться. Это и

есть динамическое равновесие между избытком растворяемого вещества и раствором. В насыщенном растворе содержится максимальное количество растворяемого вещества. Ненасыщенный раствор содержит меньше растворяемого вещества, пересыщенный – больше. Пересыщенные растворы неустойчивы. Пересыщенные растворы обычно получают путем охлаждения растворов, насыщенных при более высокой температуре.

Растворение – это сложный физико-химический процесс, тепловой эффект которого ($Q_p = -\Delta H$) алгебраически складывается из теплоты сольватации Q_c (экзотермический процесс), теплоты, затрачиваемой на разрушение кристаллической решетки $Q_{реш.}$ и теплоты, затрачиваемой на распределение сольватированных частиц по всему объему раствора Q_d . Так как величина Q_d мала, ею можно пренебречь. В этом случае если

$$Q_c > Q_{реш.}, \text{ то } Q_p > 0$$

$$Q_c < Q_{реш.}, \text{ то } Q_p < 0$$

Растворение вещества всегда сопровождается выделением или поглощением энергии. Все зависит от природы растворяемого вещества. Растворение в жидкостях газов и жидкостей сопровождается обычно выделением теплоты ($\Delta H < 0$); растворение твердых веществ в большинстве случаев – процесс эндотермический ($\Delta H > 0$) и влечет за собой охлаждение раствора.

Растворы неэлектролитов.

Диффузия и осмос

Если поверх концентрированного раствора сахарозы, помещенного в цилиндрический сосуд, осторожно налить, избегая перемешивания, слой воды, то через некоторое время концентрации растворенного вещества в любой части раствора сравняются. Такое постепенное выравнивание концентрации объясняется стремлением частиц обоих компонентов раствора – растворителя и растворимого вещества – к равномерному распределению по всему объему раствора.

Такое взаимное проникновение молекул называется диффузией. В данном случае имеет место встречная или двусторонняя диффузия молекул сахарозы в воду и молекул воды в сахарозу.

Рассмотрим особый случай диффузии, когда на границе между раствором и растворителем или между двумя растворами различной концентрации находится перегородка, проницаемая только для молекул растворителя и задерживающая частицы растворимого вещества. Такая перегородка называется полупроницаемой. Она применяется в приборе, называемом осмометром.

Осмометр состоит из стеклянной трубки, расширенный конец которой плотно закрыт полупроницаемой пленкой, состоящей, например, из животного пузыря или целлофана. В трубку наливают какой-либо раствор, например, раствор сахара в воде. Отметив уровень жидкости в трубке, ее погружают в сосуд с растворителем (H_2O) на такую глубину, чтобы уровни

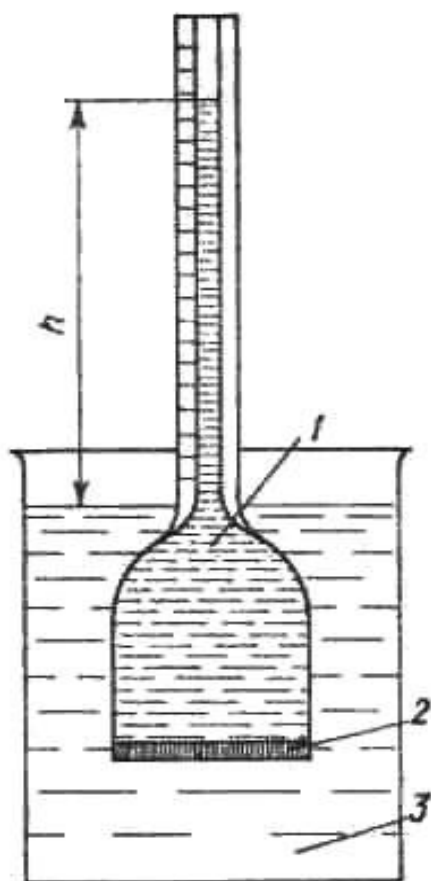


Рис.2. Схема простейшего осмометра: 1 – раствор сахара; 2 – полупроницаемая перегородка; 3 – вода

жидкостей в обоих сосудах совпали. Через некоторое время уровень жидкости в трубке поднимается и достигает некоторой высоты h . Выравнивание концентрации будет происходить только за счет молекул воды, которая в большем количестве диффундируют в раствор, чем обратно. В результате уровень жидкости в трубке повышается, а концентрация раствора уменьшается. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану называется осмосом. В сосуде с раствором создается давление, под действием которого жидкость поднимается в трубке до тех пор, пока не наступит равновесие между раствором и растворителем (осмос прекращается). Осмотическое давление в растворе не существует, оно проявляется только тогда, когда раствор отделен от растворителя полупроницаемой мембраной.

При измерениях осмотического давления различных растворов было установлено, что величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя.

В 1886г. Вант-Гофф показал, что законы идеальных газов справедливы для осмотического давления, поэтому для его вычисления можно воспользоваться уравнением Клапейрона-Менделеева $PV=RT$, несколько видоизменив его. В этом уравнении V - объем раствора, который содержит 1 моль растворенного вещества. Следовательно, молярная концентрация раствора C равна $1/V$. Тогда выражение для расчета осмотического давления примет вид:

$$P_{осм} = CRT$$

Другими словами: осмотическое давление раствора пропорционально концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре раствора (закон Вант-Гоффа).

Растворы, характеризующиеся одинаковым осмотическим давлением, называются изотоническими. Заменяя C на отношение m/M , где m - масса растворенного вещества в 1л раствора, а M – молярная масса растворенного вещества, получим

$$P_{осм} = \frac{mRT}{M}$$

Это уравнение позволяет по величине осмотического давления раствора определять молярную массу (а значит, и относительную молекулярную массу) растворенного вещества.

Явление осмоса играет важную роль в жизни растений и животных. Стенки растительных клеток, животных организмов представляют собой полупроницаемые мембраны, через которые проходят молекулы воды, но почти полностью задерживаются вещества, растворенные в клеточном соке. Поэтому осмос служит причиной тургора (состояние напряжения) и плазмолиза (сморщивание) клеток.

В организме млекопитающих и человека осмотическое давление составляет около 0,8 МПа, у костистых рыб – от 1 до 1,5 МПа, у луговых растений – 0,5-1 МПа, а у солончаковых 6-8 МПа.

В эпоху построения египетских пирамид не существовало взрывчатых веществ. Для отвала скальных пород египтяне использовали явление осмоса. С этой целью в скале делали отверстие, куда забивали деревянный клин. При поливании водой клин постепенно разбухал и раздвигал скальные стенки. Разбухание клина вызывалось осмотическим проникновением воды в клетки древесных тканей.

Давление пара растворов. Законы Рауля

Над любой жидкостью устанавливается определенное давление пара, насыщающего пространства. Это давление характеризует состояние равновесия между жидкой фазой и находящимися над нею молекулами растворителя. Круг рассматриваемых растворов ограничим растворами нелетучих веществ, т.е. такими, над которыми давление пара обусловлено определенной концентрацией молекул растворителя, а концентрация молекул растворенного вещества равна нулю.

Давление пара таких растворов меньше давления пара растворителей. Понижение давления пара вызвано тем, что поверхность раствора, в отличие от поверхности растворителя, частично занята молекулами нелетучего растворенного вещества. Это приводит к уменьшению числа молекул растворителя, испаряющихся в единицу времени; число же молекул растворителя, переходящих из газовой фазы в обратном направлении и оседающих на поверхности раствора, остается без изменения, поскольку общая его поверхность также не изменяется.

Если обозначить давление пара растворителя через P_0 , а давление пара раствора через P , то $P_0 - P = \Delta P$ покажет понижение давления пара. Отнеся эту разность к давлению пара растворителя, получим так называемое относительное понижение давления пара растворителя:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

Согласно I закону Рауля относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0}$$

Для разбавленных растворов $n \ll n_0$
 $n + n_0 \approx n_0$, тогда

$$\frac{P_0 - P}{P_0} \approx \frac{n}{n_0}$$

Вместе с понижением давления пара изменяются также температуры кипения и замерзания растворов – растворы кипят при более высокой температуре, а замерзают при более низкой, по сравнению с соответствующими растворителями. Известно, что при кипении давление пара жидкости становится равным внешнему давлению. Очевидно, поэтому из-за понижения давления пара раствора последний должен быть нагрет до более высокой температуры, чем растворитель, чтобы давление его пара достигло внешнего давления и раствор мог закипеть.

На диаграмме (рис.3) приведена зависимость между упомянутыми величинами применительно к воде и ее растворам.

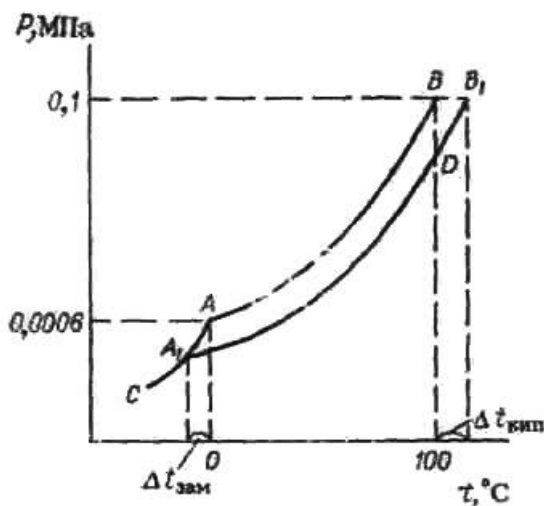


Рис.3. Диаграмма зависимости давления пара над водой и раствором от температуры

Диаграмма наглядно показывает, что давление пара раствора при 100°C продолжает оставаться меньше атмосферного давления точка Д, поэтому раствор не закипает, давление достигает атмосферного давления при более высокой температуре (100 + Δt_{кип}) °С которая и является температурой кипения раствора.

Из диаграммы видно также, что для выделения кристаллов льда из раствора последний должен быть охлажден до некоторой температуры, лежащей ниже температуры замерзания воды Δt_{зам}. Тогда раствор и лед имеют одинаковое давление пара и, следовательно, могут находиться в

равновесии друг с другом (точка А₁).

Таким образом, пределы жидкого состояния раствора расширены по сравнению с растворителем на число градусов, равное сумме повышения температуры кипения раствора Δt_{кип} и понижение его температуры замерзания Δt_{зам}

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = \Delta C_m \quad \Delta t_{\text{зам}} = K C_m$$

Здесь C_m - моляльность; Δ и K – эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя, но независящие от природы растворенного вещества. Для воды $K=1,86$; $\Delta=0,52$

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ. Оба метода широко используются в химии.

Лекция12

Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации. Константа диссоциации. Сильные электролиты

При изучении растворов неорганических веществ было обнаружено, что они пропускают электрический ток, но не все одинаково. В первой половине XIXв. Фарадеем введено понятие об электролитах и неэлектролитах. Электролитами он назвал вещества, растворы которых проводят электрический ток, а неэлектролитами – вещества, растворы которых не проводят электрический ток.

Электролитами являются расплавы или растворы, солей, кислот, щелочей. Как показала предыдущая лекция, свойства разбавленных растворов неэлектролитов изменяются прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества.

Равные числа молей различных неэлектролитов, растворенные в одинаковом количестве растворителя, вызывают одно и то же повышение (понижение) его температуры кипения (температуры замерзания). Так, если в 1000г H_2O растворить 1 моль сахарозы, то полученный одномоляльный раствор замерзнет при $-1,86^\circ C$. Такое же понижение температуры замерзания будет и у одномоляльного раствора какого-либо другого неэлектролита, например спирта.

Законы Рауля и Вант-Гоффа полностью подтверждались на опыте, пока исследованию подвергали водные растворы органических веществ, а также растворы в неводных растворителях (эфире, бензоле), но они оказались неприменимыми к водным растворам кислот, оснований и солей, т.е. к растворам электролитов. Например, раствор, содержащий в 1000г H_2O 1 моль $NaCl$, замерзнет не при $-1,86^\circ C$, а при температуре примерно вдвое низшей. Такое понижение температуры замерзания наблюдалось бы приблизительно у двумоляльного раствора любого неэлектролита. Значит, при растворении $NaCl$ частичек в растворе стало в 2 раза больше, и поэтому они вызвали в 2 раза больше, чем для неэлектролитов, понижение температуры замерзания. Такая аномалия наблюдается и для водных растворов других солей, а также для кислот и оснований. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения для них всегда больше вычисленного.

Величина осмотического давления выражается уравнением: $P=CRT$. Чтобы распространить это уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением, Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент i (изотонический коэффициент), показывающий, во сколько раз

осмотическое давление данного раствора больше «нормального» $P=iCRT$.

Обозначим через P' , осмотическое давление раствора, через $\Delta t'_{кип}$ - повышение температуры кипения, $\Delta t'_{зам}$ - понижение температуры замерзания раствора, не подчиняющегося законам Вант-Гоффа и Рауля, а через P , $\Delta t_{кип}$ и $\Delta t_{зам}$ - значения тех же величин, вычисленные теоретически по концентрации раствора. Поскольку и осмотическое давление, и изменения температур замерзания и кипения пропорциональны числу находящихся в растворе частиц растворенного вещества, то коэффициент i можно выразить отношениями:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{кип}}{\Delta t_{кип}} = \frac{\Delta t'_{зам}}{\Delta t_{зам}}$$

Поскольку осмотическое давление зависит от числа частиц растворенного вещества, находящихся в единице объема раствора, то естественно предположить, что причиной чрезмерно высокого осмотического давления, повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов является то, что молекулы растворенного вещества распадаются на какие-то более мелкие частицы, так что общее число частиц в растворе возрастает. Такое предположение впервые было высказано в 1887г. шведским ученым С. Аррениусом и легло в основу его теории, объясняющей поведение солей, кислот и оснований в водных растворах. Эти предположения в дальнейшем были развиты в стройную теорию, получившую название теории электролитической диссоциации.

В зависимости от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны при этом два случая.

Если в воде растворено ионное соединение, например $NaCl$, кристаллическая решетка которого образована положительными ионами натрия Na^+ и отрицательными ионами хлора Cl^- , то в воде происходит процесс, схематически изображенный на рис.4.

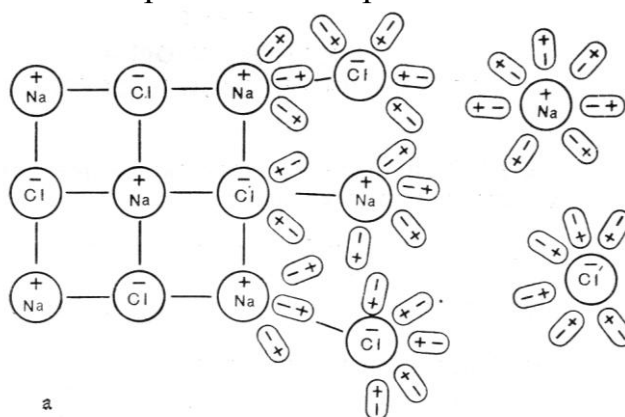


Рис.4. Схема, объясняющая механизм электролитической диссоциации $NaCl$

Молекула воды построена по полярному типу связи и представляет собой диполь. При взаимодействии с ионами кристаллической решетки $NaCl$

диполи воды ориентируются к положительным ионам своим отрицательным полюсом, а к отрицательным ионам – положительным полюсом. Между ионами и диполями воды нарастают силы электростатического притяжения, которые в конце концов расчлняют ионную кристаллическую решетку на отдельные ионы, окруженные диполями воды, поэтому их называют гидратированными ионами.

Если растворенное вещество построено по полярному типу связи (например, HCl), то процесс идет несколько иначе (рис.5), но гидратированные ионы тоже образуются. Разница в том, что в полярном соединении, в отличие от ионного, нет готовых ионов.

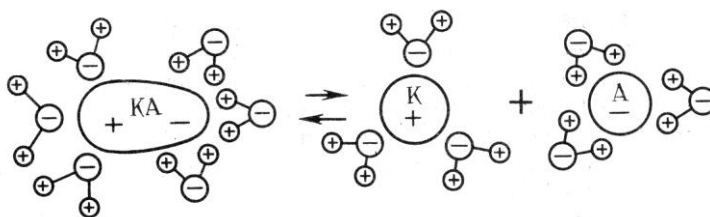


Рис.5. Схема диссоциации полярной молекулы в воде
 $KA + n H_2O \rightleftharpoons K^+ \cdot x H_2O + A^- \cdot (n-x) H_2O$

Они образуются в процессе взаимодействия вещества с водой, т.е. сначала происходит увеличение полярности молекул, ионизация, а затем уже распад на ионы.

Если молекулы растворенного вещества построены по ковалентному неполярному типу связи, то никаких ионов в растворе не образуется, так как неполярные молекулы не испытывают со стороны молекул воды такого воздействия, как молекулы ионные и полярные. В основном по ковалентному неполярному типу построены молекулы большинства органических веществ. Если вещество распадается на ионы под действием полярных молекул растворителя, говорят, что оно диссоциирует и называют его **электролитом**. Если вещества не распадаются на ионы, их называют **неэлектролитами**.

Вещества могут распадаться на ионы и при их расплавлении, когда энергии теплового движения оказывается достаточно для разрыва полярных связей. Теперь мы можем дать определение электролитической диссоциации.

Электролитическая диссоциация – это процесс распада молекул вещества на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении.

Растворитель обязательно должен иметь полярные молекулы. В неполярном растворителе (гексан, ацетон, бензол и др.) диссоциация электролитов не происходит.

Основные положения теории электролитической диссоциации следующие:

1. Все электролиты под действием растворителя распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы – ионы.

2. Если через раствор пропускать постоянный электрический ток, то положительно заряженные ионы будут двигаться к отрицательному полюсу – катоду, поэтому они называются *катионами*. Отрицательно заряженные ионы будут перемещаться к положительному полюсу – аноду, поэтому они называются анионами. Общий заряд катионов в растворе равен общему заряду анионов, поэтому раствор всегда бывает электронейтральным.

3. Электролитическая диссоциация процесс обратимый, поэтому при написании уравнений реакции диссоциации применяется знак обратимости \rightleftharpoons .

4. Ионы и атомы одних и тех же элементов отличаются друг от друга по свойствам. Например, гидратированные ионы меди имеют синюю окраску, которой обязан своим цветом медный купорос, а свободная медь – это металл красного цвета. Ионы хлора бесцветны, неядовиты, не имеют запаха, вспомните раствор NaCl – обычной поваренной соли, а сам хлор – это зеленовато-желтый ядовитый газ с характерным резким запахом.

Как уже сказано, диссоциируют лишь вещества, построенные по ионному или полярному типу связи. К их числу относятся основания, кислоты, соли. Это вещества - электролиты. Оксиды же к электролитам не относят, так как они не просто растворяются в воде, а вступают с ней в химическую реакцию, образуя гидроксид, который и диссоциирует. При этом безводные твердые соли и основания, а также безводные кислоты тока не проводят, почти не проводит тока и чистая вода.

Чтобы ответить на вопрос, какой электролит полнее распадается на ионы – соляная кислота или серная кислота, уксусная кислота или гидроксид магния, нужны количественные критерии. Наиболее известные из них – степень и константа диссоциации.

Степень диссоциации. Электролитическая диссоциация – процесс обратимый. Следовательно, одновременно с образованием ионов идет противоположный процесс – связывание ионов в недиссоциированные соединения. Между этими процессами устанавливается равновесие. Чем более разбавлен раствор, тем полнее происходит диссоциация. О полноте диссоциации судят по степени диссоциации, обозначаемой буквой α .

Степень диссоциации – это отношение числа диссоциированных частиц n к общему числу частиц N растворенного вещества, выраженное в процентах:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

Другими словами, степень диссоциации показывает, какой процент молекул растворенного вещества распался на ионы. В зависимости от степени диссоциации различают электролиты сильные, средней силы и слабые.

К сильным электролитам относятся те, у которых $\alpha > 30\%$, например, HNO₃, HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH, NaCl, K₂SO₄ и т.д. Средней силы

электролиты, например, H_3PO_4 и H_2SO_3 имеют степень диссоциации в пределах от 3 до 30%. Слабые электролиты, например, NH_4OH , H_2CO_3 , H_2S , диссоциируют плохо: их $\alpha < 3\%$.

Сравнение степени диссоциации разных электролитов производят в растворах одинаковой концентрации, так как степень диссоциации сильно зависит от концентрации раствора. 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 частиц в растворе и в молекуле электролита. Это приводит к более эффективному разрыву молекул на ионы, в результате чего степень электролитической диссоциации увеличивается.

На степень диссоциации влияют также природа растворенного вещества и растворителя.

Таким образом, когда говорят «сильная кислота» или «сильное основание», имеют в виду степень диссоциации вещества в растворе.

В этом случае речь идет о веществах как об электролитах. От степени диссоциации того или иного вещества зависит его поведение в химической реакции и ход самой реакции.

Константа диссоциации. Как уже отмечалось, электролитическая диссоциация – это процесс обратимый, для которого также можно определить константу равновесия. В этом случае она называется **константой диссоциации** $K_{\text{дисс}}$. В общем виде формула константы диссоциации для схемы



выразится формулой:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{KA}]}$$

Величина $K_{\text{дисс}}$ зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но не зависит от концентрации раствора.

Чем больше в растворе недиссоциированных молекул, тем меньше значение константы диссоциации, и наоборот. Таким образом, константа диссоциации также характеризует силу электролита, только более точно, чем степень диссоциации.

Между константой диссоциации электролита и степенью электролитической диссоциации существует математическая зависимость.

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C , а степень диссоциации в данном растворе через α , то концентрация каждого из ионов будет $[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = C \cdot \alpha$, а концентрация

недиссоциированных молекул в растворе $[KA] = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$.

Тогда уравнение константы диссоциации принимает вид:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1 - \alpha)} \quad \text{или} \quad K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C$$

Это уравнение выражает закон разбавления Оствальда. Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда упрощается. Поскольку в таких случаях $\alpha \ll 1$, то $1 - \alpha \approx 1$.

При этом уравнение принимает вид:

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}}{C}}$$

Из последнего уравнения следует, что степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.

Сильные электролиты

В водных растворах сильные электролиты обычно полностью диссоциированы. Поэтому число ионов в них больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. И если в растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, расстояния между ними велики и взаимодействие ионов друг с другом незначительно, то в не очень разбавленных растворах сильных электролитов среднее расстояние между ионами вследствие значительной концентрации сравнительно мало. При этом силы межйонного притяжения и отталкивания довольно велики. В таких растворах ионы не вполне свободны, движение их стеснено взаимным притяжением друг другу. Благодаря этому притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы».

В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравновешиваются. Если же приложить к раствору постоянное электрическое поле, то разноименно заряженные ионы будут перемещаться в противоположных направлениях. При этом каждый ион стремится двигаться в одну сторону, а окружающая его ионная атмосфера – в противоположную, вследствие чего направленное перемещение иона замедляется, а следовательно, уменьшается число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, т.е. сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие ионной атмосферы на электрическую проводимость раствора.

Однако падение степени диссоциации объясняется не образованием молекул, а увеличением тормозящего действия ионной атмосферы.

В связи с этим, определяемое по электрической проводимости значение степени диссоциации сильных электролитов называется кажущейся степенью диссоциации. Следовательно, все свойства раствора электролита, зависящие

от концентрации ионов, проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует полной диссоциации электролита.

Для оценки состояния ионов в растворе пользуются величиной, называемой активностью. Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Активность иона, a равна его концентрации c , умноженной на коэффициент активности f :

$$a = f c$$

Коэффициент активности, активность отдельных ионов оцениваются электрохимическими методами. Ниже приводятся значения коэффициентов активности для HCl и NaOH, определенные экспериментально в широком диапазоне концентраций.

C, моль/л	0	0,001	0,01	0,1	1,0	10,0
f (HCl)	1	0,965	0,904	0,796	0,851	25,2
f (KOH)	1	0,965	0,905	0,798	0,762	15,8

Для 0,1н раствора HCl

$$a = 0,1 \cdot 0,796 = 0,0796$$

Для разбавленных растворов электролитов коэффициенты активности и ионную силу можно вычислить по формулам

$$\lg f_i = -0,5Z_i^2 \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} (Z_1^2 C_1 + Z_2^2 C_2 + Z_n^2 C_n),$$

где I – ионная сила раствора;

Z_i – заряд иона;

C_i – концентрация иона, г-ион/л.

Если пользоваться значениями активности, то законы химического равновесия можно применять и к сильным электролитам.

Лекция 13

Кислоты, основания и соли с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ионно-обменные реакции.

Произведение растворимости. Ионное произведение воды.

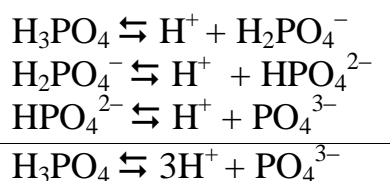
Водородный показатель. Гидролиз солей

Как уже сказано, диссоциируют лишь вещества, построенные по ионному или полярному типу связи. К их числу относятся кислоты, основания и соли. Это вещества – электролиты. Рассмотрим, как они диссоциируют в водных растворах.

Распад на ионы кислот происходит по наиболее полярной связи, т.е. между атомом водорода и кислотным остатком. Например, процесс диссоциации азотной кислоты выражается уравнением:



У многоосновных кислот диссоциация протекает ступенчато, например, у H_3PO_4 :



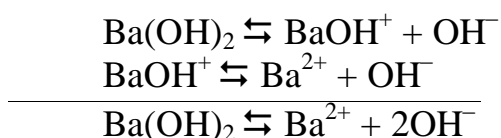
При ступенчатой диссоциации распад сильно уменьшается от ступени к ступени, а на последней ступени он обычно очень невелик.

Таким образом, кислотами называют электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода.

Распад на ионы гидроксида натрия выражается уравнением:



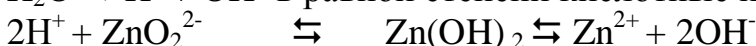
У многокислотных оснований диссоциация происходит ступенчато, например, у $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



Определение оснований в свете теории электролитической диссоциации: основаниями являются электролиты, которые диссоциируют в растворе с образованием только катиона металла и гидроксид-ионов.

Амфотерные электролиты (амфолиты) – при диссоциации образуются гидроксид-ионы и протоны водорода (вода, гидроксиды цинка, алюминия, хрома и т.д.)

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ в равной степени кислотные и основные свойства.



диссоциация по типу
кислоты (в щелочной среде)

диссоциация по типу
основания (в кислой среде)

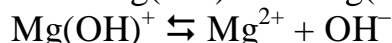
Поскольку в молекулах солей между атомами металла и кислотными остатками существует ионная связь, соли диссоциируют соответственно с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка. Средние соли в водных растворах диссоциируют, как правило, нацело.



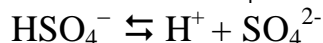
Исходя из этого, солями называют электролиты, образующие при диссоциации в качестве катионов ионы металла, а в качестве анионов – ионы кислотного остатка.

Основные и кислые соли диссоциируют ступенчато.

Основные соли $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})^+ + \text{Cl}^-$



Кислые соли $\text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$



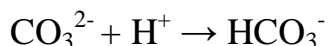
Таким образом, теория электролитической диссоциации объясняет общие свойства кислот присутствием в их растворах ионов водорода, а общие свойства оснований – присутствием в их растворах гидроксид – ионов.

Это объяснение не является, однако, общим. Известны химические реакции, протекающие с участием кислот и оснований, к которым ТЭД неприменима. В частности, кислоты и основания могут реагировать друг с другом, не будучи диссоциированы на ионы. Так, безводный хлороводород, состоящий только из молекул, легко реагирует с безводными основаниями. Кроме того, известны вещества, не имеющие в своем составе гидроксогрупп, но проявляющие свойства оснований. Например, аммиак взаимодействует с кислотами и образует соли аммония, хотя в его составе нет групп ОН:



Изучение подобного рода реакций привело к созданию протонной теории выдвинутой в 1923г. Д. Бренстедом и Т.Лоури, независимо друг от друга, согласно которой кислотой является донор протона, т.е. частица (молекула или ион), которая способна отдавать ион водорода – протон, а основанием – акцептор протона, т.е. частица, способная присоединять протон. Согласно протонной теории, разработанной И. Брендстедом, кислотой называют любое вещество, способное отдавать протоны, т.е. быть донором протонов. Основанием – наоборот, способность присоединять протоны, т.е. быть акцептором протонов.

Такие определения кислот и оснований позволяют включать в их число не только молекулы, но и ионы. Например, карбонат-ион согласно протонной теории является основанием, так как в водном растворе он присоединяет протон:



Соотношение между кислотой и основанием дается по протонной теории следующей схемой:



При изменении условий соединение, которое отщепляло протон может приобрести способность его присоединять, т.е. кислота может превратиться в основание.



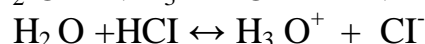
В этом уравнении вода играет роль кислоты, а уравнение



свидетельствует, что вода может быть и основанием, т.к. в этом случае она присоединяет протон. В общем уравнении, выражающем ионное равновесие в воде, одна молекула воды играет роль основания, а другая – роль кислоты



Следовательно, вода является амфолитом.



В первом случае вода отдает протон и является кислотой. Во втором случае молекула воды присоединяет протон и является основанием.

Переход протона от кислоты к основанию объясняется разным сродством к протону у этих веществ. Роль основания выполняет тот реагент, у которого оно выше.

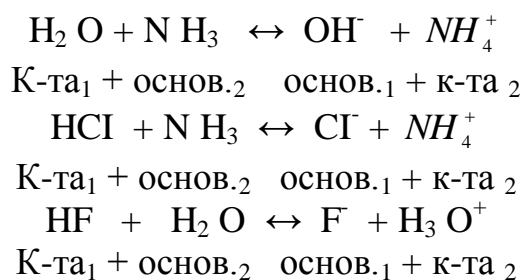
В ряду $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ сродство к протону уменьшается. Поэтому с

аммиаком N H_3 вода выступает в роли кислоты, а с фтороводородом HF в роли основания. Растворение одних и тех же соединений в соответствующих средах усиливает либо их донорную (основную), либо акцепторную (кислотную) функции. Например: при растворении в воде хлористого водорода образуются гидратированные ионы оксония и соответствующий анион $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Растворение этого же вещества в жидком аммиаке сопровождается образованием ионов аммония и хлор-иона.

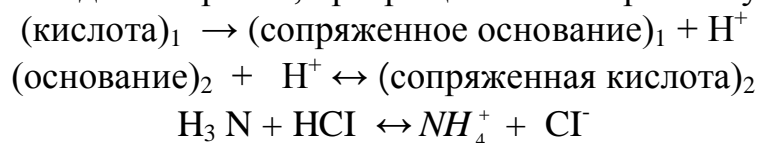
При переходе протона от одного реагента к другому, происходит распределение между ними роли кислоты и основания:

Например:



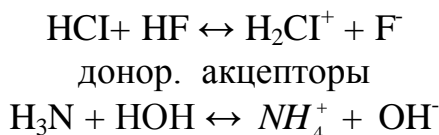
Кислота после потери протона превращается в частицу, которая стремится его принять, т.е. в основание. Такие пары взаимопревращаемых частиц подобны называются сопряженными кислотами и основаниями.

Таким образом, каждой кислоте соответствует сопряженное основание, а основание, присоединяя протон, превращается в сопряженную кислоту



Из этих примеров видно, что молекулы HCl за счет передачи протонов выступают в качестве акцепторов электронных пар, т.е. являются кислотными соединениями. Молекулы растворителя (воды и аммиака) за счет присоединения протонов являются донором электронных пар, т.е. ведут себя как основание. В результате донорно-акцепторного взаимодействия увеличивается концентрация ионов (H_3O^+ в воде, NH_4^+ в жидком аммиаке) по сравнению с чистым растворителем. Следовательно, кислота – это соединение, при растворении которого увеличивается концентрация положительных ионов растворителя (H_3O^+).

У HCl может усиливаться и донорная функция, т.е. HCl может выступать как основание. В жидком фториде водорода молекулы HCl за счет присоединения протона от HF выступают как доноры, а молекулы HF являются акцепторами. В результате донорно-акцепторного взаимодействия увеличивается концентрация F^- – ионов по сравнению с чистым жидким фторидом водорода

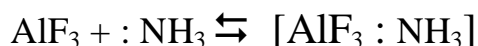


донор. акцепторы

Основание – это соединение, при растворении которого увеличивается концентрация отрицательных ионов растворителя.

Еще более общее определение кислот и оснований дал Г.Льюис (1923г.). В определении кислот и оснований по Льюису основная роль отводится участию электронных пар в химическом взаимодействии.

Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько электронных пар, называют кислотами Льюиса. Так, например, фторид алюминия AlF_3 – кислота, способная принимать электронную пару при взаимодействии с аммиаком:



Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные отдавать электронные пары, называют основаниями Льюиса (например, молекула NH_3). Образование донорно-акцепторной связи является с этой точки зрения реакцией нейтрализации. Такая трактовка применяется иногда при рассмотрении некоторых процессов, главным образом в неводных средах.

Широко пользоваться ею не следует, так как излишнее обобщение понятий идет не на пользу, а во вред химической систематике.

Лекция 14

Ионообменные реакции. Произведение растворимости.

Ионное произведение воды.

Водородный показатель. Гидролиз солей

Поскольку электролиты в растворах распадаются на ионы, то и реакции электролитов происходят между ионами. Взаимодействие ионов в растворе называется ионной реакцией.

Реакции в водных растворах электролитов изображаются в виде ионных уравнений. При составлении ионных уравнений реакций следует вещества малодиссоциированные, малорастворимые и газообразные изображать в виде молекул.

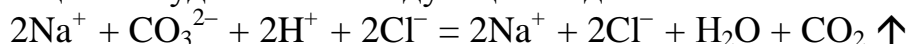
Сильные растворимые электролиты, как полностью диссоциированные, пишутся в виде ионов.

Многочисленные ионообменные реакции в растворах электролитов, которые протекают необратимо, можно разбить на 4 типа:

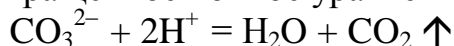
1) реакции с образованием газообразных веществ:



Уравнение в целом будет иметь следующий вид:

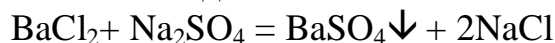


Такое уравнение называется полным ионным уравнением. Приведя в этом уравнении подобные члены, исключаем ионы, не участвующие в реакции, и получаем сокращенное ионное уравнение:

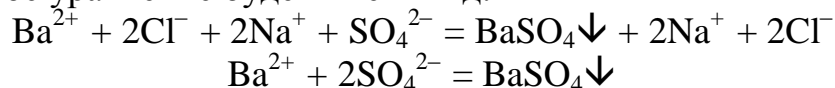


Ионы Na^+ и Cl^- по окончании реакции остались без изменений, т.е. в реакции участия не принимали.

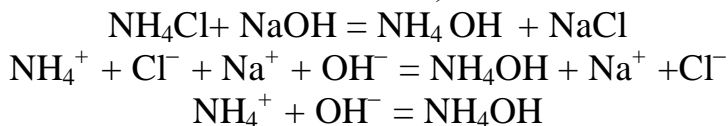
2) Реакции с образованием осадков:



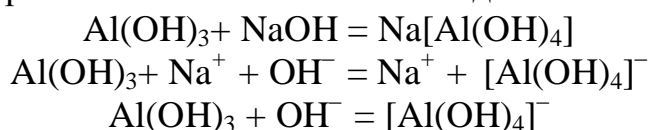
Полное ионное уравнение будет иметь вид:



3) Реакции с образованием малодиссоциирующих веществ (H_2O , CH_3COOH , NH_4OH , HCN и т.д.):



4) Реакции с образованием комплексных соединений:



Произведение растворимости

При растворении твердого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т.е., когда между растворяемым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении электролита в раствор переходят не молекулы, а ионы; следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой солью и перешедшими в раствор ионами.

Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие



Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

Знаменатель дроби – концентрация твердой соли – представляет собою постоянную величину, которую можно ввести в константу.

Тогда, обозначая $K [\text{CaSO}_4] = K'$, получим:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = K'$$

Т.е., в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться; ее называют произведением растворимости электролита и обозначают ПР. Заменив величину K' на $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$, получим:

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

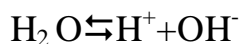
Знание произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии.

Надо, однако, иметь в виду, что ПР, вычисленное без учета

коэффициента активности, является постоянной величиной только для малорастворимых электролитов и при условии, что концентрации других находящихся в растворе ионов невелики.

Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода является очень слабым электролитом. Поэтому чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеряемой электропроводностью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на H^+ и OH^- :



Константа диссоциации воды равна

$$K_{дис} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому концентрация недиссоциированных молекул $[H_2O]$ в воде практически равна общей концентрации воды. Численно $[H_2O] = 1000:18 = 55,56$ моль/л. При температуре $25^{\circ}C$ константа диссоциации воды $K_{дис} = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{дис} \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Таким образом, **произведение концентрации ионов водорода и гидроксид - ионов является величиной постоянной – эта величина называется ионным произведением воды** и обозначают K_{H_2O} .

$$K_{H_2O} = 10^{-14}.$$

В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

Если среда **кислая** $[H^+] > [OH^-]$.

Если среда **щелочная** $[H^+] < [OH^-]$.

При этом в любой среде $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$.

В 1909 г. датский ученый С.Серенсен предложил использовать для определения реакции среды **отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода**. И эта величина была названа водородным показателем рН:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Если концентрация ионов водорода $[H^+] = 10^{-3}$

$$pH = -\lg 10^{-3} = 3$$

Наглядно зависимость между величиной рН и реакцией раствора можно выразить схемой:

рН	Шкала значений рН
----	-------------------

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Среда	сильно						слабо	нейтра льная	Слабо						силь- но
	кислая						щелочная								

Гидролиз солей

Выше показано, что водные растворы кислот и оснований имеют соответственно кислую ($pH < 7$) и щелочную ($pH > 7$) реакцию. Практика показывает, что не только кислоты и основания, но и соли могут иметь щелочную, кислую или нейтральную реакцию, хотя в своем составе соли не содержат ни водородных ионов, ни гидроксид-ионов. Объяснение этим фактам следует искать во взаимодействии солей с водой.

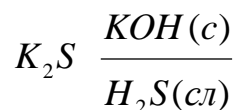
Взаимодействие соли с водой, при котором составные части соли соединяются с составными частями воды, называется гидролизом.

Различают гидролиз солей следующих основных типов.

1. Соль образована сильным основанием и сильной кислотой (например KBr , $NaNO_3$).

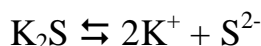
Соль в этом случае гидролизу не подвергается, pH водных растворов таких солей равен 7, так как в них нет иона, который мог бы связать ион H^+ или OH^- воды, следовательно, ни один из них и не накапливается, т.е. $[H^+] = [OH^-]$.

2. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой. Происходит гидролиз по аниону. Рассмотрим такой случай на примере сульфида калия K_2S . Укажем, каким основанием и какой кислотой образована эта соль:

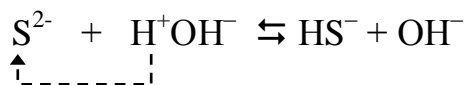


Обозначения в скобках: (с) – сильный, (сл) – слабый.

Сульфид калия диссоциирует по схеме:

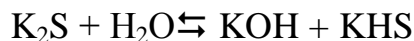


Анион серы S^{2-} начинает присоединять к себе из воды катионы водорода, постепенно образуя малодиссоциирующую группировку HS^- .



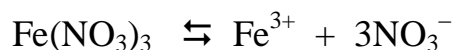
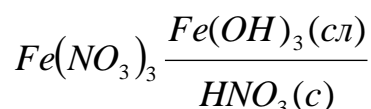
Из молекулы воды освобождаются анионы OH^- , в результате чего среда раствора становится щелочной ($pH > 7$). Эксперимент подтверждает это рассуждение: при испытании раствора фенолфталеином последний окрашивается в малиновый цвет.

Ион HS^- теоретически должен взаимодействовать с водой до образования слабой кислоты H_2S . Но этого эксперимент не подтверждает: если раствор выпарить, то мы снова получим сухой K_2S . Гидролиз не идет до конца (ввиду накопления ионов OH^- процесс смещается в сторону исходных веществ). В молекулярной форме уравнение гидролиза соли K_2S записывается следующим образом:

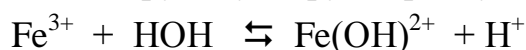


Таким образом, **при гидролизе солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, реакция среды всегда бывает щелочной.**

3. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Происходит гидролиз по катиону. При диссоциации такой соли, например $Fe(NO_3)_3$, образуются ионы:



Катион Fe^{3+} начинает присоединять к себе из воды анионы OH^- , образуя при этом малодиссоциирующую группировку:



Как видно из уравнения, в растворе накапливаются катионы водорода. Следовательно, раствор этой соли будет иметь кислую реакцию ($pH < 7$).

Таким образом, **при гидролизе соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, реакция среды всегда кислая.** Гидролиз протекает главным образом по первой ступени (ввиду накопления ионов H^+ процесс смещается в сторону исходных веществ). Молекулярное уравнение записывается следующим образом:



4. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой. Такая соль может подвергаться сразу полному и необратимому гидролизу. Происходит гидролиз по катиону и по аниону.

Например, если сульфид алюминия Al_2S_3 , полученный сжиганием алюминия в порошке серы, бросить в воду, моментально произойдет бурная реакция гидролиза:



Этот гидролиз необратим, поэтому реакцией обмена в растворе Al_2S_3 получить нельзя. Вместо него образуются продукты гидролиза. Поэтому, например, уравнение реакции между $AlCl_3$ и Na_2S в растворе следует записывать так:

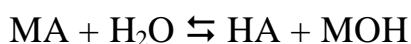


В этом случае реакция раствора зависит от относительной силы

кислоты и основания, образующих соль. Если $K_{\text{кисл}} \approx K_{\text{осн}}$, то катион и анион гидролизуются в равной степени и реакция раствора будет нейтральной, если $K_{\text{кисл}} > K_{\text{осн}}$, то катион соли гидролизуеться в большей степени, чем анион, так что концентрация ионов Н в растворе будет больше концентрации гидроксид – ионов и реакция раствора будет слабокислой; если $K_{\text{кисл}} < K_{\text{осн}}$, то гидролизу подвергается преимущественно анион соли и реакция раствора будет слабощелочной. Так, при гидролизе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ реакция раствора будет слабощелочной, поскольку константа диссоциации NH_4OH ($K=6,3 \cdot 10^{-5}$) несколько больше константы диссоциации CH_3COOH ($K=1,75 \cdot 10^{-5}$).

В рассмотренных случаях гидролизу подвергается не все количество находящейся в растворе соли, а только часть его. Иначе говоря, в растворе устанавливается равновесие между солью и образующими ее кислотой и основанием. Доля вещества, подвергающаяся гидролизу, - степень гидролиза – зависит от константы этого равновесия, а также от температуры и от концентрации соли.

Запишем уравнение гидролиза в общем виде. Пусть HA – кислота, MOH – основание, MA – образованная ими соль. Тогда уравнение гидролиза будет иметь вид:



Этому равновесию отвечает константа:

$$K = \frac{[\text{HA}] [\text{MOH}]}{[\text{MA}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрация воды в разбавленных растворах представляет собою практически постоянную величину. Обозначая

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{г}},$$

получим:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{HA}] [\text{MOH}]}{[\text{MA}]}$$

Величина $K_{\text{г}}$ называется константой гидролиза соли. Ее значение характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу; чем больше $K_{\text{г}}$, тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрации соли) протекает гидролиз

Для случая соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой диссоциации кислоты $K_{\text{кисл}}$ зависимостью:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{кисл}},$$

Это уравнение показывает, что $K_{\text{г}}$ тем больше, чем меньше $K_{\text{кисл}}$, т.е. чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли. Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, аналогичное соотношение связывает константу гидролиза с константой диссоциации основания $K_{\text{осн}}$:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{осн}},$$

Поэтому чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются

гидролизу образованные ими соли.

Для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, константа гидролиза связана с константами диссоциации кислоты и основания следующим соотношением:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / (K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}})$$

Степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой.

Природа соли проявляется в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается.

Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из принципа Ле-Шателье. Гидролиз протекает с поглощением теплоты. Поскольку выход эндотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то ее повышение приводит к усилению гидролиза.

Из сказанного ясно, что для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными и низких температурах. Кроме того, подавлению гидролиза способствует подкисление (в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или подщелачивание (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой) раствора.

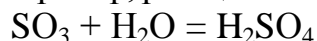
Таким образом, гидролиз – явление, существенно воздействующее на течение химических процессов, чего нельзя не учитывать.

Лекция 15

Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Принцип электронного баланса. Типы окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции имеют очень большое значение в биологических системах: фотосинтез, дыхание, пищеварение – все это цепи окислительно-восстановительных реакций (ОВР). В технике значение ОВР также очень велико. Так, вся металлургическая промышленность основана на окислительно-восстановительных процессах, в ходе которых металлы выделяют из природных соединений.

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются такие реакции, которые протекают с изменением степеней окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Например, реакция



не является окислительно-восстановительной, так как ни один элемент при ее протекании не меняет степени окисления. Реакции



относятся к окислительно-восстановительным. В первом случае бром и хлор, во втором - кислород и хлор меняют степени окисления.

Степень окисления элемента в соединении определяется как число электронов, смещенных от атома данного элемента к другим атомам (при

положительной окисленности) или от других атомов к атому данного элемента (при отрицательной окисленности).

Для вычисления степени окисления элемента в соединении следует исходить из следующих положений: 1) степени окисления элементов в простых веществах принимаются равными нулю; 2) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю; 3) постоянную степень окисления в соединениях проявляют щелочные металлы (+1), металлы главной подгруппы II группы, цинк и кадмий (+2), алюминий (+3); 4) водород проявляет степень окисления +1 во всех соединениях, кроме гидридов металлов (NaH, CaH₂ и т.п.), где его степень окисления равна -1; 5) степень окисления кислорода в соединениях равна -2, за исключением пероксидов (-1) и фторида кислорода OF₂(+2); 6) фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1.

Исходя из сказанного, легко, например, установить, что в соединениях NH₃, N₂H₄, NH₂OH, N₂O, NO, HNO₂, NO₂ и HNO₃ степень окисления азота соответственно равна -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5.

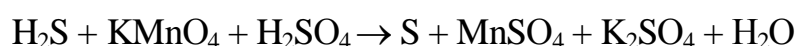
Окисление - это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. **Восстановление** - процесс присоединения электронов. В любой ОВР процессы окисления и восстановления могут протекать только одновременно. Не может быть окисления без одновременно протекающего процесса восстановления и наоборот. Вещество, принимающее электроны, само восстанавливается, являясь окислителем. Следовательно, окислитель всегда восстанавливается, а восстановитель окисляется. В рассмотренных примерах ОВР хлор выступает в качестве окислителя, присоединяя к себе электроны, т.е. восстанавливается, в результате чего степень его окисления меняется от 0 до -1 в первом случае и от +5 до -1 - во втором. Восстановителем в первом случае является бром, он отдает свой электрон хлору, т.е. окисляется. Степень окисления брома изменяется от -1 до 0. Во втором случае восстановителем служит кислород, отдавая свои электроны хлору, он окисляется. Степень окисления кислорода меняется от -2 до 0. Из рассмотренных примеров следует, что окисления - это всегда увеличение степени окисления, а восстановление - уменьшение степени окисления.

Поскольку электроны в ОВР переходят только от восстановителя к окислителю, а молекулы исходных веществ и продуктов реакции электронейтральны, то число электронов, отданных восстановителем, всегда должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Это положение называется **принципом электронного баланса** и лежит в основе нахождения коэффициентов в уравнениях ОВР. Согласно этому принципу, число молекул окислителя и число молекул восстановителя в уравнении ОВР должны быть такими, чтобы количество принимаемых и отдаваемых электронов было одинаковым.

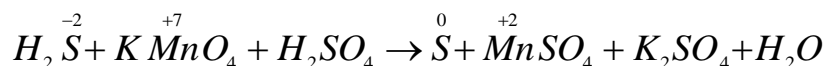
Рассмотрим применение этого метода на конкретных примерах.

Пример: Составить уравнение реакции взаимодействия сероводорода с подкисленным раствором перманганата калия.

Решение: Сначала запишем схему реакции-формулы взятых и полученных веществ:

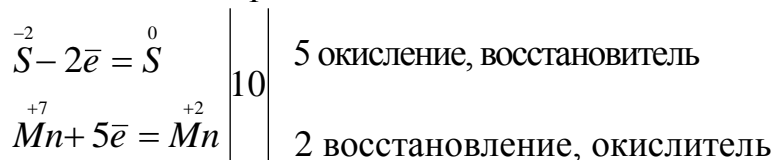


Затем определим изменение степеней окисления атомов до и после реакции:



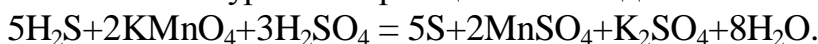
Изменяются степени окисления у серы и марганца (H_2S - восстановитель, $KMnO_4$ - окислитель).

Далее составляем электронные уравнения, т.е. изображаем процессы отдачи и присоединения электронов



Таким образом, находим коэффициенты при восстановителе и окислителе, а затем при других веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 моль H_2S и 2 моль $KMnO_4$, тогда получим 5 моль атомов S и 2 моль $MnSO_4$. Кроме того, из сопоставления числа атомов в левой и правой частях уравнения найдем, что образуется также 1 моль K_2SO_4 и 8 моль воды.

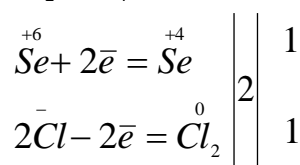
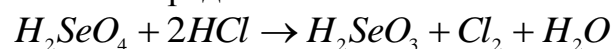
Окончательное уравнение реакции имеет вид:



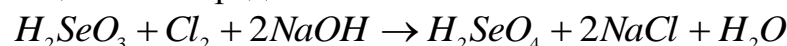
Правильность написания подтверждается подсчетом атомов кислорода. В левой части: $2 \times 4 + 3 \times 4 = 20$, в правой: $2 \times 4 + 4 + 8 = 20$.

Характер окислительно-восстановительного процесса зависит от среды в которой происходит реакция. В некоторых случаях изменение среды влечет за собой изменение направления протекания реакции:

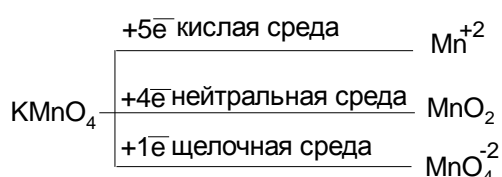
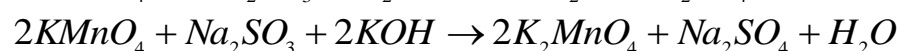
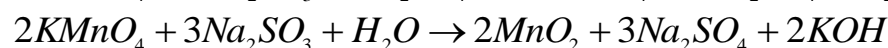
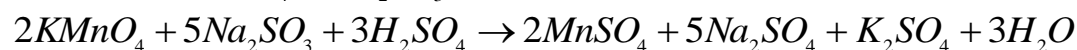
в кислой среде



в щелочной среде



В зависимости от среды могут изменяться окислительно-восстановительные свойства соединений, что отчетливо проявляется при взаимодействии $KMnO_4$ с Na_2SO_3 .



Исходя из приведенных реакций очевидно, что $KMnO_4$ обладает наибольшими окислительными свойствами в кислой среде, в нейтральной среде в меньшей степени и самыми слабыми окислительными свойствами

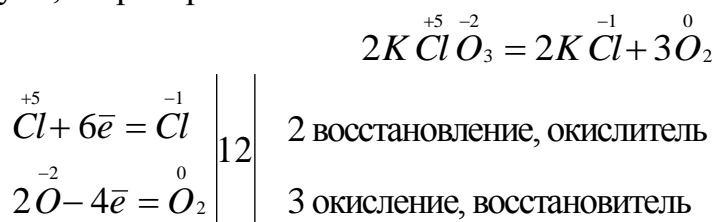
$KMnO_4$ обладает в щелочной среде.

Типы окислительно-восстановительных реакций

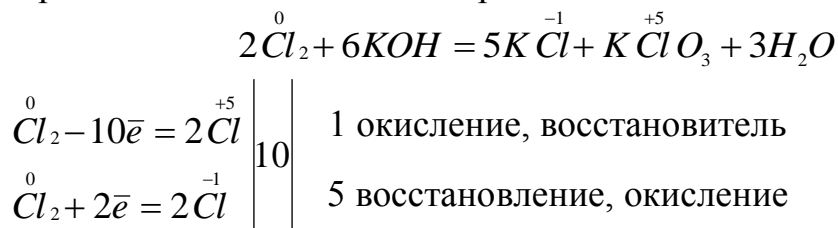
Различают три типа реакций окисления-восстановления: межмолекулярные, внутримолекулярные и самоокисления – самовосстановления.

В **межмолекулярных** окислительно - восстановительных реакциях изменяют степень окисления элементы разных молекул. Вышеприведенная реакция относится к этому типу реакций.

К реакциям **внутримолекулярного** окисления - восстановления относятся процессы, при которых степени окисления изменяют разные элементы одной и той же молекулы, например:



В реакциях **самоокисления - самовосстановления** степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается. Подобные реакции называют еще реакциями **диспропорционирования**. Примером процесса подобного рода может служить реакция взаимодействия хлора со щелочью:



В этой реакции хлор выступает и как окислитель, и как восстановитель.

Наряду с методом электронного баланса для реакций, протекающих в растворах, применяется электронно-ионный метод расстановки коэффициентов в ОВР.

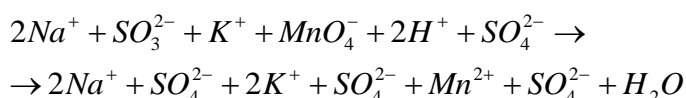
Степень окисления при этом способе определять не нужно, так как рассматривается участие в реакции не отдельного атома, а целого реального иона. Электронно-ионный метод правильнее отражает реальные процессы, протекающие при ОВР в растворе.

Например, в растворе перманганата калия $KMnO_4$ рассматривается не Mn^{+7} (марганец, а степени окисления +7), так как такого иона не существует, а существует анион MnO_4^- , в растворе дихромата – не Cr^{+6} , а анион $Cr_2O_7^-$ и т.д. При составлении уравнений обязательно учитывается участие молекул воды, кроме того, важно, в какой среде происходит реакция.

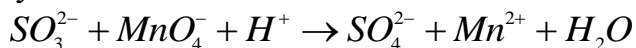
Реакции, протекающие в кислой среде. Рассмотрим сначала, как составляется уравнение реакций, протекающей в кислой среде. Допустим, это окисление сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде:



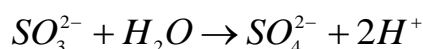
Все вещества находятся в растворе в виде ионов, потому мы имеем право записать:



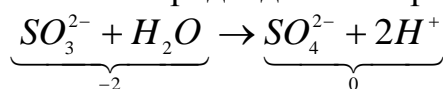
При внимательном рассмотрении можно выделить и выписать отдельно ионы, которые в результате реакции претерпели изменения, и ионы, определяющие среду:



Теперь следует разобраться в процессах, происшедших с ионами. Ион SO_3^{2-} превратился в ион SO_4^{2-} , т. е. присоединил атом кислорода. В растворе в избытке вода и поскольку среда кислая избыток ионов H^+ . Кислород, очевидно, отщепился от воды. Изобразим это схематически:



Оставшиеся от этого процесса атомы водорода (входившие в состав воды) переходят в раствор в виде катионов H^+ . Итак, недостающий атом кислорода добавлен. Теперь следует сосчитать заряды левой и правой частей схемы:

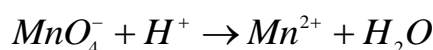


Они различны: сумма зарядов левой части -2 , а правой 0 . Это связано с переходом электронов. Очевидно, в процессе реакции отдано 2 электрона:

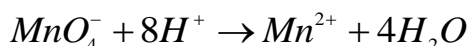


Электроны отданы ионом SO_3^{2-} , т. е. произошло окисление этого иона. Ион SO_3^{2-} — восстановитель.

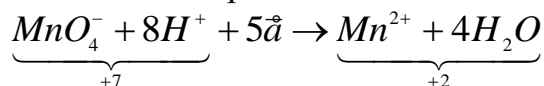
Рассмотрим, что произошло с ионом MnO_4^- . Он переходит в Mn^{2+} , т. е. полностью потерял 4 атома кислорода. Они будут связаны ионами водорода, которых в кислой среде избыток:



Для того, чтобы связать четыре атома кислорода в молекулах воды, требуется 8 ионов H^+ :

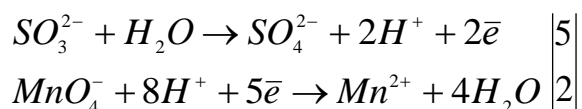


Устраним несоответствие в зарядах:



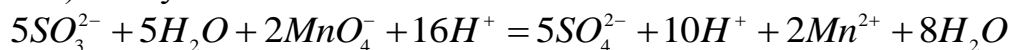
Изменение заряда системы от $+7$ до $+2$ связано с принятием 5 электронов (восстановление). Электроны принял ион MnO_4^- . Этот ион является окислителем.

Итак, мы получили два электронно-ионных уравнения. Запишем их вместе:

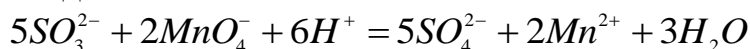


Уравниваем число отданных и принятых электронов, найдя

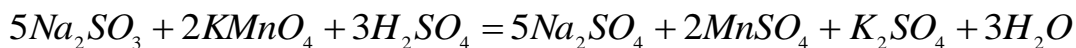
дополнительные множители: 5 и 2. Теперь умножаем каждое уравнение на свой множитель и одновременно почленно складываем их (кроме электронов). Получаем:



Приводим подобные члены:



Найдя коэффициенты перед ионами, ставим их в молекулярное уравнение:

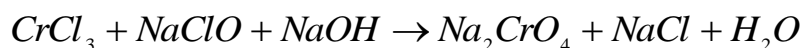


Итак, при составлении уравнений ОВР электронно-ионным методом надо помнить следующее:

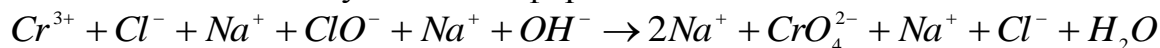
- 1) в ионной форме записываются только формулы веществ, распадающихся в растворе на ионы;
- 2) во всех случаях сначала уравнивается число кислородных атомов;
- 3) в кислой среде кислород отдают молекулы воды, а связывается он ионами водорода.

Реакции, протекающие в щелочной среде

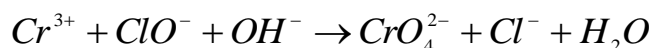
Например:



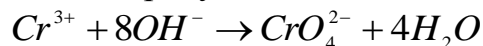
Последовательность действий сначала такая же, как и при реакции в кислой среде. Записываем схему в ионной форме:



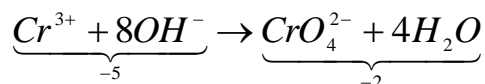
Выписываем формулы ионов, претерпевающих изменения и определяющих среду:



Рассматриваем разницу в числе кислородных атомов. В щелочной среде кислород предоставляет ионы OH^- . Каждые 2 иона OH^- отдают 1 кислородный атом и превращаются в молекулу воды. Следовательно, ионов OH^- нужно вдвое больше, чем требуется атомов кислорода:



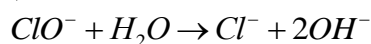
Подсчитываем заряды:



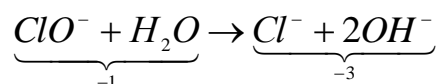
Происходит отдача 3 электронов ионом Cr^{3+} . Он окисляется и является восстановителем:



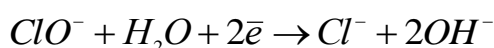
Превращение ClO^- в Cl^- требует связывания атомов кислорода. Это осуществляется молекулами воды. Каждая молекула воды, принимая 1 кислородный атом, превращается в 2 иона OH^- :



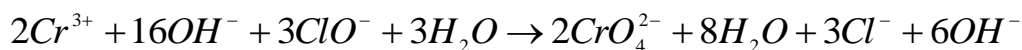
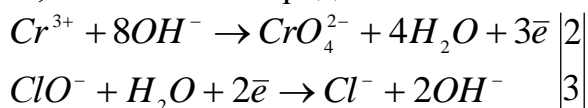
Подсчитываем заряды:



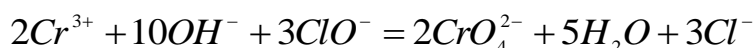
Ион ClO^- принимает 2 электрона, ClO^- восстанавливается и является окислителем:



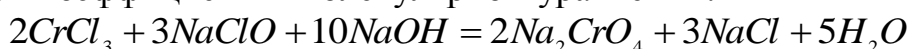
Далее все так же, как в кислой среде:



Приводим подобные члены:

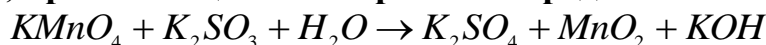


Расставляем коэффициенты молекулярном уравнении:

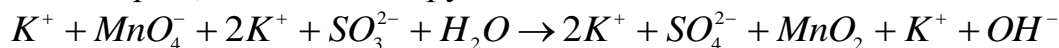


При составлении уравнений в щелочной среде правила те же, но кислород предоставляет ионы OH^- , а связывается он молекулами воды.

Реакции, протекающие в нейтральной среде:



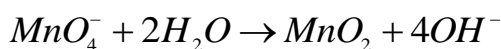
Рассмотрим, как диссоциируют вещества:



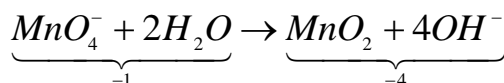
Выписываем ионы, претерпевающие изменения, и формулу воды, образующей среду:



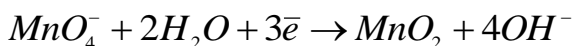
Начинаем с уравнивания числа кислородных атомов. Поскольку среда нейтральная, добавлять кислород и связывать его можно только молекулами воды. Отдавая кислород, они превращаются в ионы H^+ , а принимая – в ионы OH^- . Каждая молекула воды может принять 1 кислородный атом, превращаясь при этом в 2 иона OH^- :



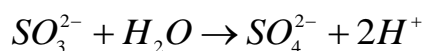
Подсчитываем заряды:



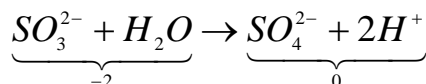
Ион MnO_4^- принимает 3 электрона. Он окислитель:



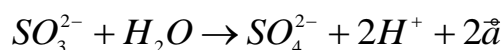
Каждая молекула воды может отдать атом кислорода, превращаясь при этом в 2 иона H^+ :



Подсчитываем заряды:

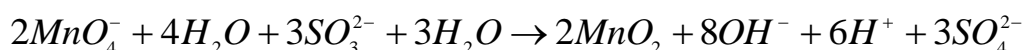
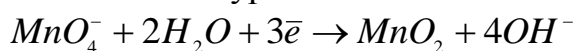


Происходит отдача двух электронов:



Ион SO_3^{2-} -восстановитель.

Соединим оба электронно-ионных уравнения:

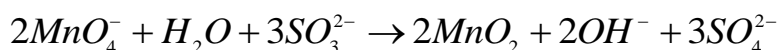


В правой части равенства 8 ионов OH^- и 6 ионов H^+ . Они образуют между собой 6 молекул воды и 2 иона OH^- . В левой части суммируем $4H_2O$ и $3H_2O$.

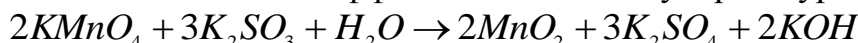
Получаем:



Приводим подобные члены:



Появление в правой части свободных ионов OH^- свидетельствует об образовании щелочи. Ставим коэффициенты в молекулярное уравнение:



Таким образом, в нейтральной среде добавление и связывание атомов кислорода осуществляются только молекулами воды.

Целесообразно запомнить важнейшие окислители и восстановители.

К важнейшим окислителям относятся:

1) свободные неметаллы (галогены, кислород, сера), которые в результате реакций превращаются в одноатомные анионы;

2) кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую или высокую степень окисления (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^- , ClO_3^- ...);

3) одноатомные катионы, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления (Fe^{3+} , Ag^+ , H^+ ...);

4) анод при электролизе.

Важнейшими восстановителями являются:

1) свободные металлы, а из неметаллов – углерод и водород;

2) многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет низшую или низкую степень окисления (H_2S , NH_3 , SO_3^{2-} , NO_2^- ...);

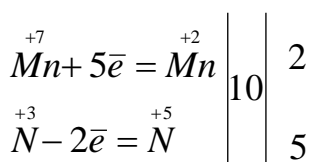
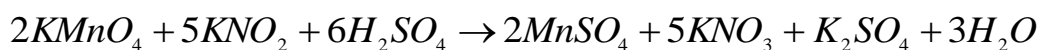
3) одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую или низкую степень окисления (I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+} ...);

4) катод при электролизе.

Таким образом, вещества, содержащие атомы в высших степенях окисления, могут быть только окислителями, т.е. только принимать электроны. Вещества, содержащие атомы в низших степенях окисления, могут быть только восстановителями, т.е. только отдавать электроны.

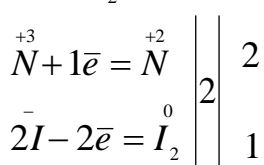
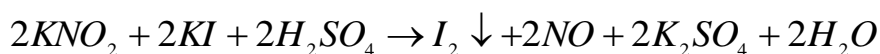
Вещества же, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями.

Примером могут служить реакции с KNO_2 , содержащим азот в промежуточной степени окисления. При взаимодействии сильными окислителями KNO_2 проявляет восстановительные свойства, при взаимодействии сильными восстановителями KNO_2 проявляет окислительные свойства.



$KMnO_4$ - окислитель

KNO_2 - восстановитель



KI - восстановитель

KNO_2 - окислитель

Лекция 16

Основы электрохимии. Скачок потенциала на границе металл - раствор. Равновесные потенциалы. Водородный и другие газовые электроды. Окислительно-восстановительные потенциалы. Стандартные потенциалы. Ряд напряжений

Электрохимия изучает процессы, связанные с взаимным превращением химической и электрической энергии. Преобразование энергии реакций (химической) в электрическую осуществляется в устройствах, называемых химическими источниками тока или гальваническими элементами. Химические же превращения за счет внешней электрической энергии происходят в электролитических ваннах, или электролизерах.

В устройствах обоих типов протекают окислительно-восстановительные реакции (называемые электрохимическими), особенностью которых является не хаотичность, а пространственная направленность электронных переходов. Она достигается тем, что исключается прямой контакт между окислителем и восстановителем. Процессы окисления и восстановления оказываются пространственно разделенными и происходят в двойном электрическом слое у

электродов, соединенных металлическим проводником. На рис.1 приведены схемы химического источника тока и электролитической ванны. Видно, что обе схемы в качестве обязательных составных частей включают в себя электролит с погруженными в него двумя электродами (внутренний участок цепи). Электроды соединяются друг с другом металлическим проводником, обеспечивающим прохождение тока между ними (внешний участок цепи).

Электрод, у которого происходит процесс восстановления, в схеме (а) является положительным электродом, а в схеме (б) - отрицательным (катод). Электрод, у которого происходит процесс окисления, в схеме (а) является отрицательным электродом, а в схеме (б) - положительным (анод).

Таким образом, при работе гальванического элемента и электролизера поддерживается разность потенциалов электродов. Для протекания электрохимической реакции это условие является необходимым.

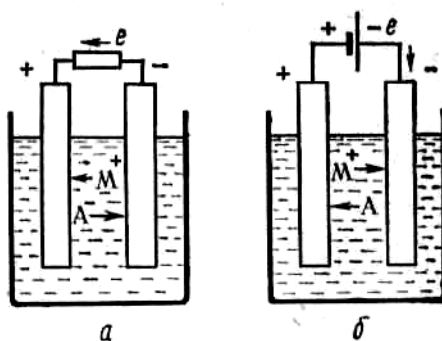


Рис. 1. Схема химического источника тока (а) и электролитической ванны: A^- - анион; M^+ - катион

Скачок потенциала на границе металл —раствор.

Равновесные потенциалы.

Водородный и другие газовые электроды.

Окислительно-восстановительные потенциалы.

Стандартные потенциалы. Ряд напряжений

В силу особого положения поверхностных частиц в твердом веществе у них имеется избыток свободной энергии по сравнению с энергией внутренних частиц. При тесном контакте двух фаз на границе их раздела возможны переходы поверхностных частиц из одной фазы в другую, если это сопровождается уменьшением свободной энергии G системы. Если обе фазы построены из самостоятельно существующих заряженных частиц, то из-за их перехода из фазы в фазу в неэквивалентных количествах в поверхностном слое каждой фазы возникают электрические заряды, равные по величине, но противоположные по знаку. Образуется двойной электрический слой, разность зарядов между обкладками которого, обуславливает скачок потенциала. Рассмотрим три случая возникновения скачка потенциала на

границе металл - раствор электролита.

И с л у ч а й . Скачок потенциала возникает за счет выхода ионов из металла, помещенного в раствор электролита, или адсорбции его ионов из раствора на металле. В случае активных металлов (Zn, Fe, Cd) более вероятен процесс отрыва от поверхности металла положительных ионов, которые взаимодействуют с полярными молекулами воды и в гидратированном состоянии переходят в раствор. Вследствие этого поверхность металла заряжается отрицательно, а слой раствора, примыкающий к ней, – положительно. По мере увеличения концентрации катионов у поверхности в растворе вероятность выхода ионов из металла уменьшается, а вероятность входа их в металл (адсорбция) из раствора увеличивается. Если скорости этих процессов сравниваются, то установится динамическое равновесие на границе металл - раствор.

Катионы, вышедшие из металла в раствор, и оставшиеся на металле электроны образуют двойной электрический слой (рис.2; на оси абсцисс - расстояние от поверхности металла). Между обкладками двойного электрического слоя существует разность потенциалов, или скачок потенциала, или просто потенциал, который в этом случае называется равновесным потенциалом.

Возникновение двойного слоя и потенциала в нем для случая, например, цинкового электрода схематически можно изобразить таким образом:



где n - число атомов цинка в металле; x - число гидратированных ионов цинка, вышедших из металла во внешнюю обкладку двойного электрического слоя (в раствор); aq - вода; e - электрон. Увеличение концентрации ионов металла в растворе у металлической поверхности смещает равновесие влево и повышает потенциал металла. Рис.2 иллюстрирует изменение потенциала φ в двойном электрическом слое, которое складывается из изменения потенциала φ в слое жестко ориентированных катионов у поверхности металла (в так называемом адсорбционном слое) и в диффузном слое φ^1 .

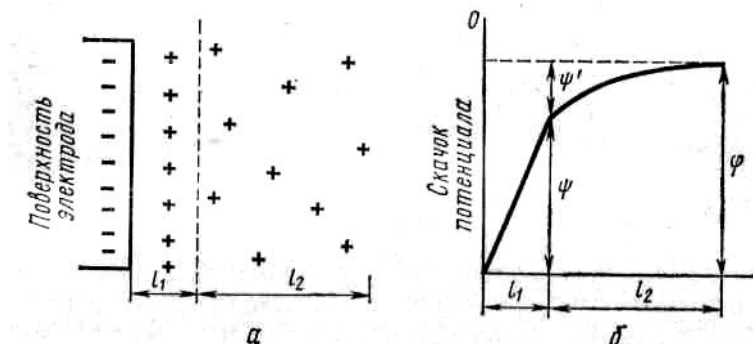
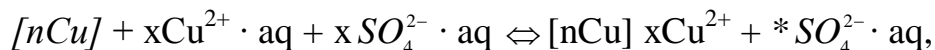


Рис.2. Двойной электрический слой (а) и падение потенциала в нем (б): l_1 - адсорбционный слой; l_2 - диффузионный слой

Способность посылать ионы в раствор у различных металлов выражена неодинаково. В равных условиях она зависит от энергии сублимации металла, энергии ионизации его атомов и энергии гидратации ионов. Чем меньше

энергия сублимации и энергия ионизации и чем больше энергия гидратации, тем выше способность металла посылать ионы в раствор и тем ниже его равновесный потенциал.

Из таких пассивных металлов, как медь, серебро, выход ионов в раствор почти не происходит. Поэтому, например, в случае медного электрода, погруженного в раствор соли меди, преобладает адсорбция ионов металла на поверхности электрода. Схематично процесс можно изобразить следующим образом:



где n - число атомов меди в металле; x - число адсорбирующихся ионов меди и число сульфатных ионов, оставшихся в эквивалентном количестве во внешней обкладке двойного слоя.

В этом случае поверхность металла заряжается положительно, а прилегающий к ней раствор - отрицательно за счет избытка в нем анионов (рис. 3; на оси абсцисс - расстояние от поверхности металла).

II случай. Потенциалы «газовых» электродов.

Благородные металлы Au, Pt и др. в силу высокой энергии сублимации и энергии ионизации не создают разности потенциала за счет выхода положительных ионов в раствор. В возникновении скачка потенциала на границе благородный металл - раствор в случае, если последний не содержит катионов данного металла, важную роль играет избирательная адсорбция молекул, атомов или ионов среды.

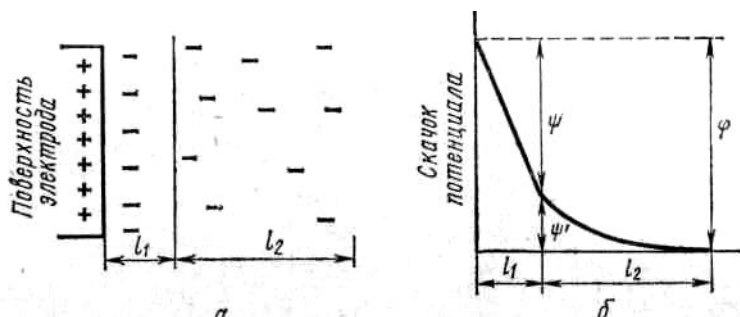


Рис. 3. Двойной электрический слой (а) и падение потенциала в нем (б): l_1 - адсорбционный слой; l_2 - диффузионный слой

Например, платиновый электрод, покрытый тонким слоем рыхлой платины для увеличения его поверхности, энергично поглощает атомарный водород. При насыщении платины водородом в поверхностном слое металла устанавливается равновесие $H_2 \Leftrightarrow 2H^+$. Если такой водородный электрод находится в растворе, содержащем ионы водорода, то на границе раздела фаз устанавливается новое равновесие $H \Leftrightarrow H^+ + e$, а суммарный процесс выразится уравнением $2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2$.

Этому равновесию на границе металл-раствор отвечает определенный потенциал платины, зависящий от концентрации ионов водорода и от давления газообразного водорода над раствором, в который погружен платиновый электрод. Схематически водородный электрод (рис. 4) обозначают $H^+|H_2, Pt$. Всякое отклонение его потенциала от равновесного вызывает реакцию $H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e$ - или справа налево (восстановление ионов

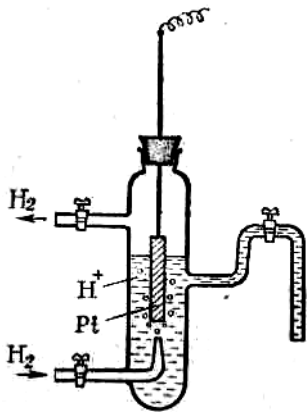
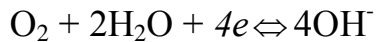


Рис.4 . Схема водородного электрода

водорода при отклонении потенциала в отрицательную сторону от равновесного) или слева направо (окисление водорода при отклонении потенциала в сторону положительных значений).

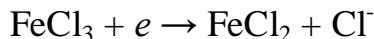
Подобно водородному может быть создан кислородный электрод $\text{OH}^-|\text{O}_2, \text{Pt}$, на границе раздела фаз которого происходит процесс



или хлорный электрод $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2, \text{Pt}$.

Платина во всех приведенных примерах - не только основа газовых электродов, но и источник или поглотитель электронов.

Ш л у ч а й . Несколько иной механизм возникновения потенциала на инертном электроде, который помещен в раствор, содержащий окисленную или восстановленную форму какого-либо соединения. Ион Fe^{3+} в растворе FeCl_3 в отсутствие восстановителей не может проявить окислительную способность, которая ему присуща. Если в такой раствор поместить платиновый электрод, то катион Fe^{3+} отнимает от поверхности платины электрон и превращается в ион Fe^{2+} :



В результате платина приобретет положительный заряд, а раствор у поверхности ее - отрицательный заряд за счет образовавшегося избытка ионов Cl^- . Равновесие в двойном электрическом слое выразится уравнением $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$. Таким образом, возникает положительный потенциал на платине, который будет тем выше, чем больше окислительная способность катиона. И, наоборот, чем сильнее восстановительная активность иона, тем вероятнее отдача электрона им в кристаллическую решетку платины и возникновение отрицательного заряда на ней. Так появляется отрицательный потенциал на платине в растворе, содержащем ионы Cr^{2+} . В двойном слое устанавливается равновесие $\text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + e$. **Потенциал платины в разобранных двух примерах определяется соотношением активных концентраций окисленной и восстановленной формы ионов и характеризует окислительно-восстановительную способность каждой из систем $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$ и $\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}|\text{Pt}$. Потому потенциал и получил название окислительно-восстановительного.** Отметим, что это название сохранилось за потенциалами систем только в тех случаях, когда в электродной реакции не участвуют непосредственно металлы и газы, хотя очевидно, что во всех случаях причиной возникновения скачка потенциала является окислительно-восстановительный процесс на поверхности электрода, приводящий к образованию двойного электрического слоя и потенциала в нем. Следовательно, потенциал характеризует окислительно-восстановительные свойства системы.

Для сравнения окислительно-восстановительной способности различных систем было введено представление о стандартном (нормальном) окислительно-восстановительном потенциале, а для случаев, когда в реакции

участвует вещество металлического электрода, - представление о стандартном (нормальном) электродном потенциале. Потенциал называется стандартным (нормальным) в том случае, когда активность каждого из участников обратимой электродной реакции равна единице. Если окислитель или восстановитель в системе находится в газообразном состоянии (O_2 , Cl_2 , H_2 и др.), то $a = 1$ при давлении газа 1 атм. В табл. 1 приведены относительные значения некоторых стандартных окислительно-восстановительных потенциалов φ° в водных растворах при $25^\circ C$.

Так как до сих пор не существует методов измерения абсолютных величин потенциалов, то в качестве потенциала сравнения, условно принятого за нуль, выбран потенциал нормального водородного электрода: $[H^+]$ в растворе H_2SO_4 1 г-ион/л и давление газообразного водорода 1 атм. По отношению к этому стандартному электроду измеряют потенциалы различных электродов.

В современной электрохимии электродный потенциал (а также окислительно-восстановительный и потенциал газового электрода) приравнивают электродвижущей силе цепи, составленной из испытуемого электрода и стандартного водородного электрода.

В табл. 1 потенциалы расположены по их возрастанию, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности соответствующих систем. Если составить электрохимическую цепь из двух электродов этого ряда, то на одном из них, потенциал которого ниже по сравнению с другим, идет окисление, на другом - восстановление.

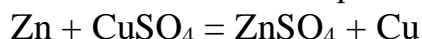
Таблица 1

Стандартные (нормальные) электродные потенциалы в водных растворах при $25^\circ C$ (ряд напряжений металлов)

Электрод	Электродная реакция	φ° в
$Li^+ Li$	$Li^+ + e \rightarrow Li$	—3,045
$Rb^+ Rb$	$Rb^+ + e \leftarrow Rb$	—2,925
$K^+ K$	$K^+ + e \rightarrow K$	—2,925
$Ba^{2+} Ba$	$Ba^{2+} + 2e \leftarrow Ba$	—2,90
$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	—2,87
$Na^+ Na$	$Na^+ + e \leftarrow Na$	—2,714
$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	—2,37
$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e \leftarrow Al$	— 1,66
$Mn^{2+} Mn$	$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	— 1,18
$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e \leftarrow Zn$	—0,763
$Cr^{3+} Cr$	$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	—0,74
$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e \leftarrow Fe$	—0,44
$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	—0,403
$Co^{2+} Co$	$Co^{2+} + 2e \leftarrow Co$	—0,277
$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	—0,25
$Sn^{2+} Sn$	$Sn^{2+} + 2e \leftarrow Sn$	—0,136
$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	—0,126
$Fe^{3+} Fe$	$Fe^{3+} + 3e \leftarrow Fe$	—0,036
$H^+ H_2$	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,000
$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2e \leftarrow Cu$	+0,337

$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \leftarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e \leftarrow \text{Au}$	+1,50
$\text{Au}^+ \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	+1,68

Выбрав из полного ряда стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлы и расположив их в той же последовательности (включив для сравнения водород), получим ряд напряжений металлов (табл. 1), где каждый предыдущий металл активнее последующего и поэтому может вытеснить его из раствора. Например:



Положение некоторых элементов, например Li, Na, в ряду напряжений может показаться неожиданным. Оно прежде всего свидетельствует о недопустимости отождествления восстановительной способности металлов в водных растворах с восстановительной активностью соответствующих металлов. Не прибегая к расчетам отметим, что значение $\varphi_e^0 \text{Li}^+/\text{Li} = -3,04\text{В}$ определяется большой энергией гидратации иона Li^+ .

Лекция 17

Окислительно-восстановительные процессы в гальванических элементах. Максимальная работа и э.д.с. гальванического элемента. Термодинамика гальванического элемента.

Уравнение Нернста. Направление окислительно-восстановительных реакций в растворах. Концентрационные элементы. Электролиз растворов и расплавов. Применение электролиза

Если из окислительно-восстановительных систем $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ и $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ составить электрохимическую цепь (цинковую и медную пластинки погрузить соответственно в растворы ZnSO_4 и CuSO_4), то получим гальванический элемент Даниэля - Якоби (рис.1). На границах раздела фаз возникнут скачки потенциалов. Для внешней цепи этой электрохимической системы цинковый электрод станет отрицательным полюсом, а медный - положительным. Если пластинки соединить медной проволокой, то вследствие разности потенциалов цинка и меди часть электронов с цинковой пластинки перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном электрическом слое у цинка (потенциал его повышается) и у меди (потенциал ее понижается). Обе системы $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ и $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ стремятся снова к равновесию за счет окисления цинка $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e$ и восстановления ионов меди $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ на медном электроде. Этими процессами сохраняется разность потенциалов пластинок, обеспечивающая постоянный переход электронов по проволоке от цинка к меди - электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO_4^{2-} перемещаются от медного электрода к цинковому, а катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} - в обратном направлении, суммарный процесс выражается тем же уравнением реакции $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$, что и при непосредственном

взаимодействии окислительно-восстановительных систем $Zn^{2+} | Zn$ и $Cu^{2+} | Cu$.

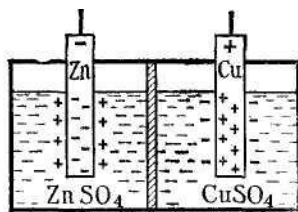


Рис.1. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

Электрический ток в гальваническом элементе возникает за счет окислительно-восстановительной реакции, протекающей так, что окислительные и восстановительные процессы оказываются пространственно разделенными: на положительном электроде происходит процесс восстановления, на отрицательном - процесс окисления.

Необходимое условие работы гальванического элемента - разность потенциалов электродов. Наибольшего значения работа гальванического элемента достигает при изотермическом обратимом проведении реакции. В этом случае и разность потенциалов максимальная. Эта разность потенциалов называется электродвижущей силой гальванического элемента - э.д.с.

Э.д.с. элемента считается положительной, если токообразующая реакция в данном направлении протекает самопроизвольно. Положительной э.д.с. отвечает и определенная условность в записи схемы элемента. Она заключается в том, что записанный слева электрод должен быть отрицательным. Например, элемент Даниэля - Якоби схематически изображается так:



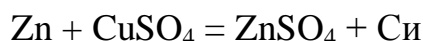
Двойная черта указывает на то, что диффузионный потенциал между растворами $ZnSO_4$ и $CuSO_4$ устранен. Это достигается применением промежуточного насыщенного раствора KCl или KNO_3 с одинаковой подвижностью катионов и анионов. Э.д.с. элемента E разности электродных потенциалов Cu и Zn , т. е. $E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$.

Можно измерить э.д.с. элемента, скомпенсировав ее внешней противоположно направленной э.д.с. (компенсационный метод). При этом ток в цепи отсутствует, а в системе у электродов достигается равновесное состояние. Когда э.д.с. элемента на бесконечно малую величину превышает внешнюю э.д.с., то создаются условия, необходимые для протекания обратимых процессов, а электрическая работа элемента будет максимальной. Максимальная электрическая работа, отнесенная к одному грамм-иону, равна произведению заряда nF , перенесенного от одного электрода к другому, на величину э.д.с. (E):

$$A_m = -\Delta G = nFE, \quad (1)$$

где $F = 96\,494$ к (число Фарадея); n - заряд иона.

Для реакции, протекающей в элементе Даниэля - Якоби



изменение свободной энергии в стандартных условиях равно -51,85 ккал (-216 946 дж). По формуле (1) можно вычислить э.д.с. элемента

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ_{298}}{nF} = \frac{216946}{2 \cdot 96494} = 1.16$$

Эта величина совпадает со стандартной э.д.с, вычисленной по разности стандартных потенциалов меди и цинка. Наоборот, по э.д.с, вычисленной на основании табл. 1, открывается возможность определять направление реакций, протекающих в растворах при стандартных условиях (см. ниже).

Главный критерий возможности самопроизвольного течения реакции в данном направлении - положительное значение вычисленной э.д.с. соответствующего элемента.

Для выражения максимальной работы того же самого окислительно-восстановительного процесса, записанного в общем виде $aA + bB \Leftrightarrow dD + eE$ и протекающего вне элемента при постоянных p и T , может быть применено уравнение (1). Для реакции с участием растворенных веществ уравнение (1) записывается таким образом:

$$A_M = -\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{(a'_D)^d (a'_E)^e}{(a'_A)^a (a'_B)^b}, \quad (2)$$

где a' - активные концентрации реагирующих веществ. Приравнявая правые части уравнений (2) и (1), выразим зависимость э.д.с. от активности веществ и от температуры:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a'_D)^d (a'_E)^e}{(a'_A)^a (a'_B)^b}$$

Величина $\frac{RT}{nF} \ln K_a$ зависит от природы реагирующих веществ, температуры и является стандартной э.д.с. элемента:

$$\frac{RT}{nF} \ln K_a = E^\circ \quad (4)$$

Уравнение (3) с учетом (4) будет иметь вид

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a'_D)^d (a'_E)^e}{(a'_A)^a (a'_B)^b}, \quad (4)$$

или

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a'_A)^a (a'_B)^b}{(a'_D)^d (a'_E)^e} \quad (5)$$

Окислительно-восстановительную реакцию, происходящую в элементе, можно разделить на две частные электродные реакции $aA \Leftrightarrow dD$ и $bB \Leftrightarrow eE$ и к каждой из них применить (5). Тогда, зная, что $E = \varphi_1 - \varphi_2$ и $E^\circ = \varphi_1^\circ - \varphi_2^\circ$ получим развернутое термодинамическое уравнение для э.д.с:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \left[\varphi^\circ_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a'_A)^a}{(a'_D)^d} \right] - \left[\varphi^\circ_2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a'_E)^e}{(a'_B)^b} \right]. \quad (6)$$

Из него вытекает уравнение Нернста для расчета электродного потенциала:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a'_A)^a}{(a'_D)^d} \quad (7)$$

где φ - потенциал, в; φ° - стандартный, или нормальный, потенциал; $R = 8,314$ Дж/(град-моль); $F = 96\,494$ /с; l - число электронов, участвующих в обратимо протекающем окислительно-восстановительном процессе.

Выражение под знаком логарифма составляется как константа равновесия при обратимо протекающем процессе с той разницей, что концентрации веществ являются произвольными, а не равновесными. При этом концентрации веществ окисленной формы и других, стоящих в той же части уравнения электродной реакции, ставятся под знак логарифма в числителе, а концентрации веществ восстановленной формы и им сопутствующих - в знаменателе. Для газообразных веществ вместо концентрации под знак логарифма проставляют давление в атмосферах.

Второе слагаемое в (7) можно преобразовать в

$$\frac{RT \cdot 2,3}{nF} \lg \frac{(a'_A)^a}{(a'_D)^d}$$

Подставив значения R , F и $T = 298^\circ \text{K}$, получим $\frac{0,059}{n} \lg \frac{(a'_A)^a}{(a'_D)^d}$.

Пользуясь уравнением Нернста, можно получить частные формулы для расчета потенциалов различных окислительно-восстановительных систем. Например, при 25°C потенциал цинка выразится соотношением

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

Потенциалы водородного и кислородного электродов при той же температуре определяются концентрацией ионов H^+ и OH^- , а также давлением водорода и кислорода:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = \varphi^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,059 \lg \frac{[\text{H}^+]}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (8)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} = \varphi^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} + 0,059 \lg \frac{p_{\text{O}_2}^{1/4}}{[\text{OH}^-]} \quad (9)$$

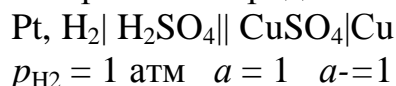
При 1 атм потенциалы газовых электродов определяются значениями рН и рОН среды:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} \quad (10)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 + 0,059 \text{pOH} \quad (11)$$

Потенциалы водородного и кислородного электродов и э.д.с. водородно-кислородного элемента см. в табл. 1.

Если в гальваническом элементе в качестве одного из электродов использовать нормальный водородный электрод, то э.д.с. элемента будет представлять собой потенциал второго электрода. Например, для цепи



Э.д.с. совпадает со значением стандартного электродного потенциала меди:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0,34 - 0 = +0,34 \text{ в.}$$

Электродным потенциалом является э.д.с. гальванического элемента, образованного этим электродом и нормальным водородным электродом.

Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя один и тот же раствор разной концентрации и одинаковые электроды. В этом случае гальванический элемент называется концентрационным, а работает он за счет выравнивания концентраций растворов. Такие элементы находят применение при измерении концентраций ионов в растворе. Примером концентрационного элемента может служить элемент, составленный из двух водородных электродов:



Если $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, а $c_{\text{H}^+} < c_{\text{H}^+}'$, то его э.д.с. будет

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{H}^+}'}{c_{\text{H}^+}''}$$

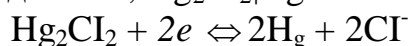
или при 25°C

$$E = 0,059 \lg \frac{c_{\text{H}^+}'}{c_{\text{H}^+}''} \quad (12)$$

При $c_{\text{H}^+}' = 1 \text{ г-ион/л}$ э.д.с. этого элемента определится концентрацией водородных ионов во втором растворе:

$$E = -0,059 \lg c_{\text{H}^+}'' = 0,059 \text{ рН.} \quad (13)$$

В качестве электрода сравнения при определении э.д.с. элемента вместо стандартного водородного электрода часто используют другие электроды, более простые в изготовлении и надежные в работе. Наиболее распространен в лабораторной практике каломельный электрод. Активная масса его представляет собой пасту из ртути и каломели Hg_2Cl_2 , в которую погружен электрод (Pt и др.). Пасту заливают насыщенным раствором хлорида калия. Схема каломельного электрода: $\text{KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}^*$. Электродная реакция



Потенциал его при 25°C равен $+0,2458 \text{ в}$ (но нормальному водородному электроду).

$$\varphi_{\text{кал}} = \varphi_{\text{кал}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \quad (14)$$

Электролиз. Анодное окисление и катодное восстановление.

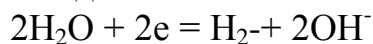
Последовательность разряда ионов. Вторичные процессы при электролизе. Электролиз с растворимым и нерастворимым анодом

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, вызываемый электрическим током при прохождении его через раствор или расплав электролита. Рассмотрим работу электролитической ванны $\text{Cu}(1)|\text{CuSO}_4|\text{Cu}(2)$. Подключим внешний источник тока так, чтобы электрод $\text{Cu}(1)$ находился под небольшим отрицательным потенциалом (катод), а $\text{Cu}(2)$ - под положительным потенциалом (анод). Так как потенциал катода окажется ниже равновесного потенциала меди в растворе CuSO_4 данной концентрации, то на нем пойдет восстановление ионов Cu^{2+} , стремящееся вернуть систему $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(1)$ к равновесному состоянию: $\text{Cu}^{2+} + 2e - \text{Cu}$. На аноде $\text{Cu}(2)$ вследствие нарушения равновесия в двойном электрическом слое за счет более высокого потенциала на медном электроде, чем при равновесном состоянии, пойдет окисление меди: $\text{Cu} - 2e - \text{Cu}^{2+}$.

В растворе электролита под действием электростатического поля катионы Cu^{2+} перемещаются к катоду, а анионы SO_4^{2-} - к аноду. Водный раствор электролита содержит и другие молекулы и ионы, которые могут окисляться анодным действием и восстанавливаться катодным действием тока. Это молекулы воды и ионы SO_4 . Окисление их на аноде возможно по схеме



Восстановление H_2O на катоде



Для осуществления этих процессов в нейтральной среде при стандартных условиях необходимо поддерживать потенциалы анода и катода близкими к стандартным, т. е. +0,814, +2,01 и - 0,413 в. Если сравнить с этими величинами стандартный потенциал системы $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ (+0,34 в), то можно сделать вывод о наиболее вероятных процессах (катодном и анодном) при электролизе. Сопоставление потенциалов 0,34 в (Cu^{2+}/Cu), 0,814 в ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) и 2,01 в ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$) свидетельствует о том, что наиболее легко окисляется на аноде медь. Из двух возможных катодных процессов наиболее легко осуществимо восстановление ионов меди ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34$ в и $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-} = -0,413$ в).

В общем случае на аноде легче окисляются те атомы, молекулы и ионы, потенциалы, которых в данных условиях наиболее низкие, а восстанавливаются на катоде легче те ионы, молекулы и атомы, потенциалы которых наиболее высокие.

Электролиз раствора CuSO_4 с медными электродами - пример электролиза с растворимым анодом. Если потенциал анодного металла выше потенциалов ионов или молекул раствора, способных окисляться, то анод играет роль проводника электронов и процесс протекает по схеме электролиза с нерастворимыми анодами. Примером может служить электролиз водного раствора сульфата натрия с платиновыми

электродами. Ионы Na^+ движутся к катоду, ионы SO_4^{2-} - к аноду. Однако разрядки их на электродах не происходит, так как в соответствии с потенциалами наиболее благоприятный процесс - окисление молекул воды на аноде и восстановление их на катоде (см. выше). Так что при электролизе водного раствора Na_2SO_4 в анодном пространстве накапливаются ионы водорода, в катодном — ионы гидроксидов, в результате чего раствор у катода подщелачивается (NaOH), а у анода подкисляется (H_2SO_4).

Электродные реакции окисления и восстановления, происходящие в двойном электрическом слое, называются **первичными**.

Вторичные реакции могут быть ионными, окислительно-восстановительными, реакциями рекомбинации атомов газообразных веществ в молекулы и др. Они обусловлены взаимодействием продуктов первичных реакций друг с другом, с материалом электродов (образование амальгам при выделении некоторых металлов на ртутном катоде и др.).

Законы Фарадея

Между количеством превращенного при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества существует связь, которая находит отражение в двух законах Фарадея.

И закон Фарадея. Для любого данного электродного процесса количество превращенного вещества прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит

$$m = kQ, \quad (15)$$

где m - масса превращенного вещества, г; Q - количество электричества (к), равное произведению силы тока (а) на время (сек); k - электрохимический эквивалент вещества, выражающий количество граммов его, превращенное одним кулоном электричества.

II закон Фарадея. При пропускании равного количества электричества через растворы разных электролитов масса каждого из веществ, претерпевающих превращение, пропорциональна его химическому эквиваленту: $m_1 : m_2 : m_3 \dots = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \mathcal{E}_3 \dots$ (где \mathcal{E} - химический эквивалент вещества). Если масса одного из превращенных веществ при прохождении определенного количества электричества оказалась равной его химическому эквиваленту ($m_1 = \mathcal{E}_1$), то и для других веществ окажутся справедливыми равенства $m_2 = \mathcal{E}_2$, $m_3 = \mathcal{E}_3$ и т. д.

Таким образом, для превращения одного грамм-эквивалента любого вещества требуется одно и то же количество электричества, называемое **числом Фарадея F (96 494 к)**. На основании II закона Фарадея можно написать

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F} \quad (16)$$

Из (15) и (16) вытекает объединенное уравнение законов Фарадея

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} Q = \frac{\mathcal{E}}{F} I t \quad (17)$$

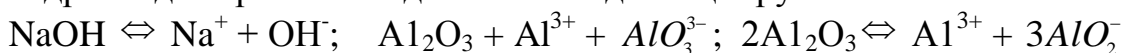
Законы Фарадея утвердили представление об атомистической природе электричества. Эти представления легли в основу расчета важнейшей константы - числа Авогадро. Связь между числом Фарадея F , числом Авогадро N_A и зарядом электрона e выражается равенством (18)

$$\frac{F}{e} = N_A. \quad (18)$$

Применение электролиза.

Электрохимия открыла принципиально новые и чрезвычайно перспективные методы получения многих веществ. Электролиз - единственно возможный способ получения фтора. Электролизом расплавов получают щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, бериллий, магний и многие другие. Важнейший этап их производства - тщательная очистка исходных продуктов. Отсутствие воды как растворителя и высокая температура создают специфические условия для электролиза соответствующих веществ.

Рассмотрим, к примеру, процессы электролиза при получении натрия и алюминия. Электролитом в первом случае будет расплав NaOH , во втором - расплавленная смесь криолита Na_3AlF_6 и глинозема Al_2O_3 . В расплаве гидроксид натрия и оксид алюминия диссоциируют:

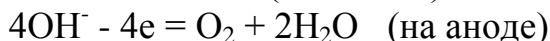
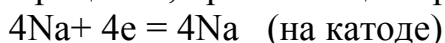


Процессы, протекающие при получении алюминия (по Федотьеву)



Выделившийся кислород почти количественно окисляет графитовый анод.

Процессы, протекающие при получении натрия



В связи с растущей потребностью в жаростойких и сверхпрочных материалах важное значение приобретает получение порошков чистых тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, титана, циркония, ванадия, тантала, ниобия и др.) электролизом расплава соответствующих веществ.

Современная техника предъявляет большие требования к чистоте материалов, в частности металлов. В цветной металлургии для очистки металлов от примесей широко применяют электролиз с растворимым анодом. Электролитическому рафинированию подвергают железо, медь, серебро, золото, свинец, олово, никель и другие металлы. Например, медь рафинируют следующим образом. В электролизер, заполненный раствором

сернокислой меди, подкисленной серной кислотой, помещаются аноды из черновой меди (предварительно подвергнутой горячему рафинированию, при котором окисляется большая часть примесей). Между ними подвешивают катоды из тонких листов тщательно очищенной меди. Напряжение на ванне поддерживают в пределах 0,20-0,40 в, так чтобы при прохождении тока медь, а также примеси с более низким потенциалом, чем у меди (Ni, Fe, Zn и др.), окислялись на аноде и переходили в раствор. Остальные примеси с более высокими потенциалами по сравнению с потенциалом меди не окисляются и выпадают в виде осадка на дно ванны. Это анодный шлам. Он идет на переработку для извлечения золота, серебра, селена, теллура, что в значительной степени оправдывает большие затраты электроэнергии на рафинирование меди. На катоде восстанавливаются только ионы Cu^{2+} . Содержание Cu в катодной меди достигает 99,98%, а в особых условиях - 99,995%.

Важнейшая область прикладной электрохимии - гальванотехника. Этим названием объединяются два направления: гальваностегия - получение гальванических покрытий на металлах и гальванопластика - электрохимическое получение точных металлических копий с рельефных поверхностей (Якоби). Сейчас гальванопластика находит применение для нанесения металлических рисунков на полупроводники и непроводящие материалы (например, в производстве печатных радиосхем для миниатюрных радиоприемников).

Гальванические покрытия наносят для защиты металлов от коррозии, а также в декоративных и специальных целях (увеличение отражательной способности волноводов и рефлекторов, уменьшение сопротивления электрических контактов и т. д.). Покрытие осуществляют электролизом растворов как с растворимым анодом (никелирование, кадмирование, цинкование, лужение, серебрение и др.), так и с нерастворимым (хромирование, золочение). Покрываемое изделие всегда является катодом.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Лекция 18

Классификация дисперсных систем. Методы их получения и очистки

Системы, в которых хотя бы одно вещество находится в раздробленном (измельченном) состоянии называются дисперсными.

Это системы, в которых мелкие частицы вещества (дисперсная фаза) распределены в однородной среде (дисперсионная среда). Дисперсные системы (ДС) имеют два характерных признака: **гетерогенность** и **дисперсность**. Гетерогенность означает наличие нескольких фаз, как минимум – двух. Одна из фаз должна быть раздроблена, т.е. дисперсна. **Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено хотя бы в одном направлении.** Если оно раздроблено только по высоте, образуются пленки (ткани, пластины). Если вещество раздроблено и по высоте, и по ширине, то образуются волокна, нити, капилляры. Если же вещество раздроблено по всем трем направлениям, то образуются частицы. Дисперсность (раздробленность) – D - величина, обратная поперечному размеру частиц – d , $D = 1/d$.

Характерным свойством ДС является наличие большой межфазной поверхности. **Межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы (V) или её массы (m) называется удельной поверхностью $S_{уд}$,** $S_{уд} = S_{1,2} / V$. Удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности: $S_{уд} = k \cdot D$, где k – коэффициент формы частиц, для кубических и сферических частиц $k=6$. Необходимо подчеркнуть, что **самую большую удельную поверхность имеют частицы дисперсной фазы в коллоидных системах.**

Дисперсные системы очень разнообразны, их классифицируют по нескольким признакам, некоторые из классификаций приведены в табл.1.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем

Признак классификации	Название системы
Размер частиц дисперсной фазы 1-10 нм или 10^{-7} - 10^{-6} см	Ультрадисперсная (нанодисперсная)
10 нм – 1 мкм или 10^{-6} - 10^{-5} см	Высокодисперсная
1 – 100 мкм или 10^{-5} – 10^{-3} см	Микрогетерогенная
более 100 мкм или более 10^{-3} см	Грубодисперсная
Фракционный состав частиц	

Частицы одного размера Частицы разного размера	Монодисперсные Полидисперсные
Концентрация частиц дисперсной фазы Малая Большая	Свободнодисперсная Связнодисперсная
Характер взаимодействия дисперсных частиц с дисперсионной средой: Слабое сильное	Лиофобная Лиофильная
Характер распределения фаз: Сплошное Сетка тонких прослоек	Континуальная Биконтинуальная

Наиболее часто используемая классификация ДС по агрегатному состоянию фаз была предложена В.Оствальдом. Представим её тоже в виде таблицы.

Таблица 2

Классификация по агрегатному состоянию фаз

<i>Агрегатное состояние дисперсной фазы</i>	<i>Агрегатное состояние дисперсионной среды</i>	<i>Условное обозначение ф/с</i>	<i>Названия системы</i>	<i>Примеры</i>
г	г	г/г	аэрозоли	атмосфера Земли
ж	г	ж/г		туман, слоистые облака
тв	г	тв/г		дымы, пыли, перистые облака
г	ж	г/ж	газовые эмульсии, пены	газированная вода, мыльная пена, лечебный кислородный коктейль, пивная
ж	ж	ж/ж	эмульсии	молоко, сливочное, кремы и т. д. масло маргарин,

тв	ж	тв/ ж	лиозоли, суспензии	лиофобные коллоидные растворы, суспензии, пасты, краски и т. д.
г	тв	г/тв	твердые пены	пемза, твердые пены, пенопласт, активированный уголь, пенобетон, хлеб, пористые тела в газе и т. д.
ж	тв	ж/т в	твердые эмульсии	вода в парафине, природные минералы с жидкими включениями, пористые тела в жидкости
тв	тв	тв/т в	твердые золи	сталь, чугун, цветные стекла, драгоценные камни.

Высокодисперсные лиофобные системы типа **тв/ж** называются **золями или коллоидными растворами**. В них вещество раздроблено до частиц размерами $10^{-7} - 10^{-5}$ см, невидимых в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из множества молекул или ионов. Совокупность этих частиц представляет собой отдельную термодинамическую фазу, называемую **дисперсной**. Среда, в которой распределены эти дисперсные частицы, называется **дисперсионной**.

Методы получения коллоидных систем

Лиофобные золи (коллоидные системы) по размерам частиц занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами, поэтому получать их, в принципе, можно как измельчением более крупных частиц до коллоидных размеров, так и укрупнением молекул и ионов, образованием из них агрегатов коллоидных размеров. Поэтому все методы получения дисперсных частиц и систем можно разделить на две большие группы: диспергационные и конденсационные.

Диспергационные методы

Существенные черты диспергационных методов: 1) измельчение производится в инертной среде; 2) диспергирование является самопроизвольным процессом. Образование дополнительной межфазной поверхности происходит за счет совершения внешней работы.

В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на механическое, ультразвуковое и электрическое диспергирование.

Процессы диспергирования твердых тел, жидкостей и газов имеют существенные различия. Поэтому рассмотрим их отдельно для каждого агрегатного состояния вещества.

Диспергирование твердых материалов

Для диспергирования твердых тел используют механические (дробление, истирание и т.п.), электрические (распыление в электрическом поле) методы, взрыв. Эти процессы широко применяют в промышленности: в строительстве при производстве цементов и бетонов, в пищевой промышленности для помола зерна и других продуктов, в энергетике (измельчение угля), в производстве красок, наполнителей и т.д. Объемы этих производств весьма велики. Например, мировое производство порошков превышает 1 млрд т в год. Поэтому затраты на промышленные процессы диспергирования огромны. Совершенствование методов диспергирования может приносить весьма большие экономические результаты.

Самый распространенный способ — ***механическое измельчение***. Оно используется во многих технологических процессах. Для этой цели разработаны соответствующие установки (мельницы, дробильные аппараты и т.п.). В них измельчаемый материал подвергается сильным механическим нагрузкам (растяжению, сжатию, ударам). Нагрузки создают высокий уровень напряжений, под действием которых массивные образцы разрушаются на мелкие частицы. Процесс измельчения идет достаточно эффективно в случае хрупких материалов (многие минералы, керамика, стекло). Пластичные материалы (металлы) диспергировать гораздо труднее. Механические нагрузки вызывают вначале большую пластическую деформацию и только после этого происходит их разрушение. Поэтому механическое диспергирование пластичных материалов до достаточно мелких частиц требует очень больших энергетических затрат.

В лабораторных условиях диспергирование до размера частиц в несколько десятков микрон обычно проводят в шаровых мельницах см.рис1. Измельчаемый материал помещают в цилиндрическую камеру, где находятся шары из материала с высокой твердостью (сталь, агат, фарфор). При вращении камеры шары наносят многократные удары по исходному материалу и постепенно измельчают его на все более мелкие частицы. Форма и размер отдельных частиц при таком способе помола

могут сильно различаться.

Более эффективны вибрационные мельницы, в которых измельчаемый материал подвергается действию периодических механических колебаний, а также струйные и коллоидные мельницы, в которых дополнительное измельчение (до 0,1-1 мкм) достигается благодаря взаимным ударам и истиранию дисперсных частиц в узком зазоре между быстро вращающимся ротором (10-20 тыс.об/мин) и неподвижным корпусом (статором) см.рис.2.

Механическое диспергирование играет большую роль во многих природных процессах, например при выветривании и эрозии горных пород. Еще один важный аспект — продукты измельчения, особенно высокодисперсные фракции помолов, часто служат причиной сильных загрязнений воздушного бассейна, воды и почв. Поэтому диспергирование (техническое и природное) может наносить значительный ущерб окружающей среде; в связи с этим требуются специальные методы защиты природы.

Кроме механического диспергирования используют несколько более сложных вариантов. *Ультразвуковой метод* с частотой колебаний порядка 20 тыс. Гц применяют для диспергирования твердых материалов, помещенных в жидкость. Диспергирование происходит за счет разрывающих усилий. Ультразвук создает в небольших локальных объемах жидкости резкие чередования сжатия и расширения, что приводит к разрушению материалов и их диспергированию. Ультразвуковой метод удобен для получения дисперсных частиц металлов в органических жидкостях (органозолей), а также коллоидных растворов серы, гипса, графита, крахмала, красящих пигментов, гидрофильных полимеров в воде и т.д

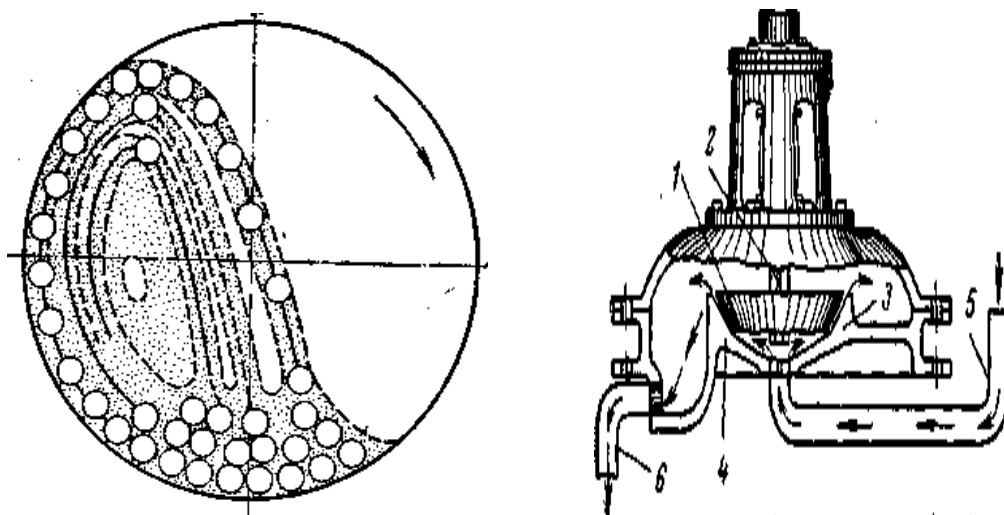


Рис 1. Шаровая мельница (схема).
мельницы:

пришлифован-

Рис.2. Схема коллоидной

1- конический диск ротора; 2- вал ротора; 3- статор; 4-

ные рабочие поверхности.

Электрическое или электрогидравлическое диспергирование основано на действии разряда высокого напряжения в диэлектрической жидкой среде. При электрическом методе диспергирования используют вольтову дугу между электродами из диспергируемого материала (металла), которые помещены в воду. Высокая температура дуги приводит к распылению металла в виде очень мелких частиц. Метод был изобретен Г. Бредигом в 1898 г. Для получения более стойких гидрофобных золей в воду вводят следы стабилизирующих электролитов. Таким образом, получают гидрозоль щелочных металлов.

Сведберг усовершенствовал этот метод, сделав его пригодным для получения органозолей. Для этого он применил переменный ток высокой частоты, а сами электроды помещал в металлический порошок, лежащий на дне сосуда в дисперсионной среде. Таким образом получены органозоль железа, никеля, алюминия, хрома и других металлов.

Таким образом, сущность метода заключается в распылении металла электрода в вольтовой дуге, а также в конденсации паров металла, образующихся при высокой температуре. Поэтому электрический способ соединяет в себе черты диспергационных и конденсационных методов.

Диспергирование жидкостей. Для диспергирования жидкостей и получения мелких капель в аэрозолях и эмульсиях используют преимущественно механические методы: встряхивание; быстрое перемешивание, сопровождаемое кавитационными разрывами; воздействие ультразвука. Применяют также распыление при течении жидкости через тонкие отверстия и при быстром движении струи. Неустойчивость струи с последующим дроблением на отдельные капли возникает при достаточно большой скорости. Процессы диспергирования жидкостей имеют большое прикладное значение в энергетике — для обеспечения эффективного сжигания жидкого топлива; в медицине; при приготовлении различных эмульсионных систем (в частности, для дезинфекции).

Диспергирование газов. Для получения газовых пузырьков в жид-

кости применяют несколько вариантов диспергирования:

1) **барботирование** — прохождение газовой струи через жидкость с достаточно большой скоростью, при которой струя становится неустойчивой и начинает дробиться на отдельные небольшие пузырьки;

2) **одновременное течение жидкости и газа** через устройства, которые смешивают эти потоки; при этом формируются газовые пузырьки; в качестве диспергирующих устройств используют пористые перегородки, узкие трубки, мембраны, сопла и т.п.

Конденсационные методы

Эти методы позволяют получать высокодисперсные и ультрадисперсные частицы, поэтому их широко используют в нанотехнологиях. Рассмотрим физические и химические конденсационные методы.

Физические конденсационные методы. Основным принципом получения дисперсных частиц с использованием методов этой группы заключается в выделении частиц новой фазы из пара (при конденсации) или из жидкости (при кристаллизации). Образование дисперсных частиц происходит в результате фазового перехода. Необходимое условие физической конденсации состоит в отклонении исходной гомогенной системы (пара или жидкости) от состояния термодинамического равновесия, что достигается соответствующим изменением температуры или давления. Например, изменение температуры и давления используют для получения аэрозолей. Так, в системе, содержащей насыщенные пары воды, при понижении температуры образуется туман. Аналогичные процессы конденсации имеют место и в том случае, когда воздух содержит насыщенные пары таких веществ, как оксид фосфора(V), оксид цинка, сера, мышьяк и др. В этом случае при понижении температуры происходит образование твердых частиц и образуется дым.

Конденсация из паров. Для получения металлических наночастиц широко применяют двухстадийные физические методы конденсации из паров. Первая стадия заключается в диспергировании металла до атомных размеров с образованием пара, вторая стадия состоит в последующей конденсации этих паров и образовании наночастиц. Существует несколько вариантов этой методики: **метод молекулярных пучков, аэрозольный метод, плазменный метод, метод распылительной сушки, золь-гель метод** и др.

Метод замены растворителя. Метод основан на изменении состава

и свойств дисперсионной среды. Если, например, спиртовой раствор серы, фосфора или канифоли влить в воду, вследствие понижения растворимости вещества в новом растворителе раствор становится пересыщенным и часть вещества конденсируется, образуя частицы дисперсной фазы. Метод замены растворителя используют для решения ряда современных задач нанотехнологии. С его помощью в 1986 году впервые было получено соединение с высокотемпературной сверхпроводимостью.

Химическая конденсация

В этих случаях вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции. Этот метод широко применяют для получения коллоидных растворов (золей). Впервые его применил М.Фарадей (1857) для синтеза частиц коллоидного золота размером 5–20 нм. Чтобы в ходе реакции образовался коллоидный раствор, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение, по крайней мере, трех условий:

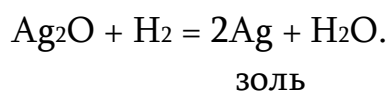
1) чтобы вещество дисперсной фазы было нерастворимо в дисперсионной среде;

2) чтобы скорость образования зародышей кристаллов дисперсной фазы была гораздо больше, чем скорость роста кристаллов; это условие выполняется обычно тогда, когда концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании;

3) чтобы одно из исходных веществ было взято в избытке, именно оно является стабилизатором.

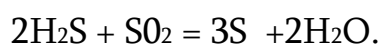
Методы химической конденсации разнообразны — практически любая химическая реакция, приводящая к образованию новой фазы, может служить способом получения коллоидного раствора. Приведем несколько примеров:

1. Реакция восстановления:

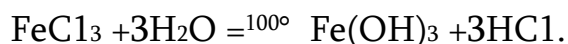


Эту реакцию проводят в присутствии стабилизатора (танин, крахмал, желатин).

2. Реакция окисления:



3. Реакция гидролиза:



золь

К методам химической конденсации относят также *гидротермальный синтез* – наиболее эффективный современный метод получения неорганических дисперсных наноразмерных частиц, комбинированные *гидротермально-микроволновый и гидротермально-электрохимический синтезы*, используемые для получения наночастиц оксидов, сульфатов, ферритов, тонких наноразмерных пленок солей и нанотрубок и *синтез в микрореакторах или темплатный синтез*.

Пептизация

Особняком стоит метод *пептизации*, который состоит в следующем. Измельченный материал (сажа, графит, глина) или промытый осадок вещества, полученный в результате химической реакции осаждения, промывают небольшим количеством раствора пептизатора, в результате образуется высокодисперсная система. Пептизировать можно далеко не все осадки; плотные, тяжелые осадки не поддаются пептизации, наоборот, рыхлые, студенистые осадки, особенно свежеприготовленные, легко пептизируются.

Пептизация — это нарушение связей между слипшимися частицами. Чем слабее эти связи, тем легче происходит пептизация.

Методы очистки коллоидных растворов

Полученные тем или иным способом коллоидные растворы обычно очищают от низкомолекулярных примесей (молекул и ионов). Удаление этих примесей осуществляется методами диализа, электродиализа, ультрафильтрации.

Диализ был разработан еще Грэмом в 1861 г. Коллоидный раствор, подлежащий очистке, наливают в сосуд, который отделен *полупроницаемой мембраной* от другого сосуда с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемой (т. е. проницаемой для молекул и ионов, но непроницаемой для частиц дисперсной фазы) мембраны применяют пергамент, целлофан, коллодий, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы. В результате диффузии

низкомолекулярные примеси переходят во внешний раствор.

Электродиализ обусловлен миграцией ионов через мембрану под действием приложенной разности потенциалов порядка 40 В/см. Предложено много конструкций электродиализаторов. Схема относительно простого электродиализатора, применявшегося Паули, приведена на рис. 3

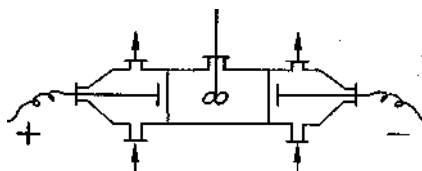


Рис. 3 *Схема электродиализатора*

Диализатор состоит из трех стеклянных камер, разделенных полупроницаемыми перегородками. В боковых камерах установлены электроды, на которые от внешнего источника постоянного тока подается разность потенциалов. В боковых камерах находится дистиллированная вода, которая непрерывно сменяется. Очищаемый золь, находящийся в средней камере, перемешивается мешалкой.

Ультрафильтрацией называется диализ, проводимый под давлением во внутренней камере. По существу, ультрафильтрация является не методом очистки золь, а лишь методом их концентрирования. -

Применяя для ультрафильтров мембраны с определенной пористостью, можно в известной мере разделить по размерам коллоидные частицы и одновременно приближенно определить их размеры. Этим способом были определены размеры частиц ряда вирусов и бактериофагов.

Обратный осмос. При фильтрации растворов под давлением через мембраны с еще более тонкими порами, например, ацетатцеллюлозные ($r = 10^{-7}$ см) происходит задержка не только дисперсных частиц, но и молекул и ионов в растворах электролитов. Этот процесс, называемый **гиперфильтрацией** или **обратным осмосом**, широко применяется в настоящее время для очистки природных и технических вод.

Лекция 19

Свойства коллоидных растворов

Оптические свойства. Оптические свойства коллоидов тесно связаны с размерами, формой и структурой частиц дисперсной фазы и поэтому имеют важное значение при изучении коллоидных систем.

При падении света на дисперсную систему могут наблюдаться:

- прохождение света через систему;
- преломление или отражение частицами дисперсной фазы;
- рассеяние света;
- поглощение света.

Характер оптических явлений зависит от соотношения размеров частиц дисперсной фазы и длины волны падающего света. Размеры коллоидных частиц соизмеримы с длиной волны света. Поэтому одним из наиболее характерных оптических свойств зольей является **рассеяние света или опалесценция**.

Опалесценцию, обусловленную светорассеянием, наблюдал Фарадей (1857), а затем Тиндаль (1869), обнаруживший образование светящегося конуса при пропускании пучка света через коллоидный раствор («конус Тиндаля»). Если таким же образом освещать истинный раствор или индивидуальную жидкость, то никакого свечения не наблюдается, так как эти системы являются оптически прозрачными. В случае микрогетерогенных и грубодисперсных систем вместо равномерного свечения наблюдаются отдельные блески, обусловленные отражением света от крупных частиц.

Теорию светорассеяния создал **Рэлей**.

При прохождении световой волны переменное во времени электромагнитное поле вызывает поляризацию частиц. Возникающие диполи с переменными электромагнитными моментами являются источниками излучения света. В однородной среде свет, излучаемый всеми диполями, вследствие интерференции распространяется только в первоначальном направлении. Если же в среде имеются неоднородности с другими показателями преломления, например, коллоидные частицы, то диполи излучают некомпенсированное излучение во всех направлениях — рассеянный свет.

Интенсивность рассеянного света в различных направлениях различна. Однако, длина волны рассеянного света такая же, как и падающего.

Рэлей вывел уравнение, связывающее интенсивность рассеянного света I с интенсивностью падающего света I_0 :

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 V^2 \nu}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (1) \quad , \text{ где}$$

V - объем одной частицы, ν - частичная концентрация, λ - длина волны;

n_1 и n_0 – показатели преломления частицы и среды.

Согласно уравнению Рэля, светорассеяние пропорционально концентрации частиц, квадрату объема частицы и обратно пропорционально четвертой степени длины волны падающего света.

Таким образом, рассеяние коротких волн происходит более интенсивно, чем длинных. Этим объясняется голубой цвет неба из-за интенсивного рассеяния коротких синих световых волн. Меньшее рассеяние длинных красных волн используется для запретительных красных сигнальных ламп, т.к. из-за малого рассеяния они видны издали.

Поглощение света и окраска коллоидных растворов.

Наряду со светорассеянием для многих коллоидных растворов характерно поглощение света определенной длины волны, чем объясняется окраска золь. Золь всегда окрашен в цвет, дополнительный к поглощенному. Так, поглощая синюю часть спектра (435-480 нм), золь оказывается желтым; при поглощении синевато-зеленой части (490-500 нм) он принимает красную окраску.

Если лучи всего видимого спектра проходят через прозрачное тело или отражаются от непрозрачного, то прозрачное тело кажется бесцветным, а непрозрачное — белым. Если тело поглощает излучение всего видимого спектра, оно кажется черным.

Оптические свойства коллоидных растворов, способных к поглощению света, можно характеризовать по изменению интенсивности света при прохождении через систему. Для этого используют закон **Бугера – Ламберта - Бера**:

$$I_{\text{пр}} = I_0 e^{-klc} \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; $I_{\text{пр}}$ — интенсивность прошедшего через золь света; k — коэффициент поглощения; l — толщина слоя золь; c — концентрация золь.

Если прологарифмировать выражение (2), получим: $\ln \frac{I_0}{I} = klc$.

Величину $D = \ln \frac{I_0}{I}$ называют **оптической плотностью раствора** или **экстинкцией**. При изменении размеров частиц изменяется длина волны поглощаемого света, а также изменяется и интенсивность окраски золь. Поэтому оптические методы исследования широко применяются для определения размеров, формы и структуры коллоидных частиц. К ним относятся:

- ультрамикроскопия, основанная на наблюдении рассеяния света в

- обычном оптическом микроскопе;
- электронная микроскопия, связанная с использованием вместо световых лучей пучка быстрых электронов;
- нефелометрия — метод определения размеров коллоидных частиц или концентрации золя, основанный на измерении светорассеяния коллоидным раствором;
- турбидиметрия, измерение светорассеяния коллоидного раствора по ослаблению интенсивности света, прошедшего через раствор.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов проявляются в *броуновском движении, диффузии и осмосе*.

Броуновское движение – это непрерывное беспорядочное движение частиц, не затухающее во времени. Его открыл в 1827 г. английский ботаник Р. Броун. Это движение тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость дисперсионной среды. Оно обусловлено столкновением молекул среды со взвешенными в ней частицами коллоидных размеров. **Броуновское движение совершенно хаотично, т.е. в нем наблюдается полная равноправность всех направлений** (постулат Эйнштейна - Смолуховского). Количественной характеристикой броуновского движения принято считать средний сдвиг частицы Δx за время t :

$$\Delta x^2 = \frac{2RTt}{N_A 6\pi\eta r} \quad (3), \quad \text{или} \quad \Delta x = \sqrt{\frac{2RTt}{N_A 6\pi\eta r}} \quad (3a) \quad \text{где}$$

R - универсальная газовая постоянная; N_A - число Авогадро; T - абсолютная температура; t - время наблюдения; η –вязкость; r - радиус частицы.

Результатом броуновского движения является **диффузия** — **перемещение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией, т. е. выравнивание концентрации вещества под влиянием теплового движения**. А. Эйнштейн в 1908 г. вывел уравнение, связывающее коэффициент диффузии D с абсолютной температурой T , вязкостью среды η и радиусом частиц дисперсной фазы r :

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \quad (4).$$

Связь между средним квадратичным сдвигом частиц Δx^2 и коэффициентом диффузии дает уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

$$\Delta x^2 = 2 D t. \quad (4a)$$

Процесс диффузии является самопроизвольным и идет с увеличением энтропии.

Если коллоидный раствор отделен от чистого растворителя (дисперсионной среды) полупроницаемой мембраной, не пропускающей коллоидные частицы, возникает *односторонняя диффузия молекул растворителя в коллоидный раствор, называемая осмосом*. Причиной осмоса является хаотическое движение частиц. Подобно броуновскому движению и диффузии, осмос является процессом *самопроизвольным*. Переход растворителя в коллоидный раствор будет происходить до тех пор, пока постоянно возрастающее гидростатическое давление раствора не воспрепятствует ему. Это давление называется *осмотическим давлением*, которое может быть найдено по уравнению:

$$\pi = \frac{\nu RT}{N_A} = \nu kT \quad (5), \text{ где } \nu - \text{частичная концентрация, равная } m_{\text{общ.}} / m$$

$m_{\text{общ.}}$ и m – массы растворенного вещества и одной частицы, V – объем системы; N_A – число Авогадро; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана.

Осмотическое давление тем больше, чем больше концентрация коллоидных частиц и чем выше температура.

Рассмотренные молекулярно-кинетические свойства характерны как для истинных, так и для коллоидных растворов, но у последних они выражены значительно слабее, так как при одной и той же массовой концентрации число частиц в коллоидном растворе значительно меньше, чем в истинном.

Электрические свойства коллоидных растворов. Строение мицеллы

Электрокинетические явления (ЭКЯ) были открыты профессором Московского университета Ф.Ф.Рейссом в 1808 г. при исследовании электролиза воды. Он заметил, что при электролизе воды, проводимом в U-образной трубке, перегороденной в нижней части диафрагмой из кварцевого песка, уровень жидкости в колене с отрицательным электродом увеличивается, до тех пор пока не устанавливается определенная разность уровней (рис.4). Поскольку без диафрагмы это явление не наблюдалось, то был сделан вывод о появлении заряда у жидкости при контакте с кварцем. Процесс этот идет с постоянной скоростью и прямо пропорционален

приложенному напряжению, силе тока. *Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием электрического поля получило название электроосмоса*

В другом опыте Ф.Ф. Рейсе погрузил в глину две стеклянные трубки, заполнил их водой и опустив в них электроды стал пропускать электрический ток. Он обнаружил, что через некоторое время жидкость в трубке с положительно заряженным электродом мутнела, а в трубке с катодом оставалась прозрачной (рис.5). Был сделан вывод о том, что частицы глины несут отрицательный заряд, а само *явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название электрофореза*.

Причина обоих явлений одна и та же - наличие разноименных зарядов у твердой и жидкой фазы. При электрофорезе благодаря малому размеру частиц происходит перенос отрицательно заряженной дисперсной фазы к положительному электроду, а при электроосмосе под влиянием электрического поля по капиллярам в слое песка передвигается положительно заряженная жидкость

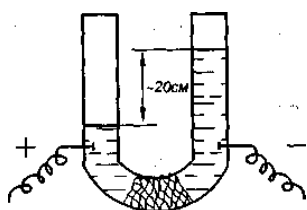


Рис.4.Схема электроосмоса

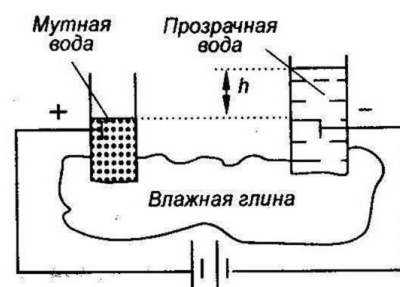


Рис.5. Схема электрофореза

Чуть позже Квинке показал, что существует явление обратное электроосмосу. Он обнаружил, что при прокачивании под давлением жидкости через пористую мембрану появляется разность потенциалов на электродах, находящихся в жидкости по разные стороны от мембраны (рис.6). Это *явление возникновения разности потенциалов при продавливании жидкости через пористую перегородку, назвали потенциалом течения (или протекания)*.

В 1978 году Дорном было обнаружено явление противоположное электрофорезу. Он обнаружил что при оседании каких-нибудь твердых частиц в жидкости (например песка) возникает разность потенциалов между двумя электродами, погруженными в суспензию на разных уровнях по высоте (рис.7). *Явление возникновения разности потенциалов при осаждении дисперсной фазы было названо эффектом Дорна или потенциалом седиментации*.

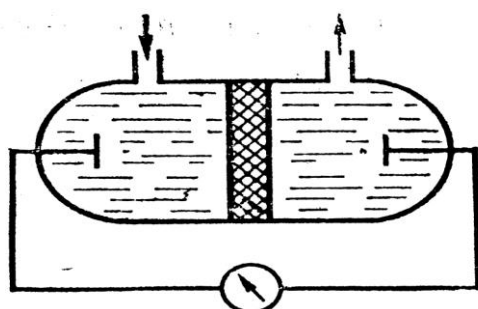


Рис.6. Схема возникновения потенциала Квинке

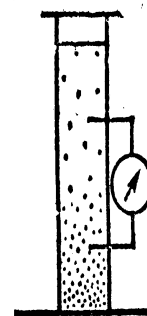


Рис.7.Схема возникновения потенциала Дорна

Все эти четыре рассмотренных явления, поскольку в них происходит передвижение частиц или жидкости при наложении разности потенциалов или наоборот, возникает разность потенциалов при передвижении частиц или жидкости, получили общее название **электрокинетических явлений**, в которых явно обнаруживается взаимосвязь между электрическим полем и полем движения (кинетическим).

Причиной возникновения этих явлений является противоположность знаков заряда твердой фазы и жидкости. Однако в чем причина возникновения этих зарядов установлено позднее.

С современной точки зрения причиной электрокинетических явлений является **существование двойного электрического слоя (ДЭС)** на границе раздела фаз. Установлено, что на границе раздела двух фаз самопроизвольно происходит перераспределение электрического заряда, связанного с переходом заряженных частиц (ионов, электронов) из одной фазы в другую. Это приводит к образованию заряда на поверхности одной фазы и равного по величине, но противоположного по знаку, заряда в другой фазе. В результате, на границе раздела фаз возникает ДЭС. Причины и механизм образования ДЭС могут быть разными: переход катионов металла в раствор, диссоциация поверхностных соединений, адсорбция ионов из раствора и т.д. Возникновение ДЭС приводит к установлению между фазами разности потенциала, т.е скачка потенциала.

Современные представления о строении ДЭС основаны на *теории Штерна* (1924). По Штерну (см.рис.8) слой противоионов состоит из двух частей. Одна - находится в непосредственной близости к межфазной поверхности и образует слой Гельмгольца (адсорбционный слой) толщиной d не более диаметра гидратированных ионов, его составляющих. Этот слой ионов жестко притянут к поверхности раздела как электрическими, так и адсорбционными силами. Падение потенциала в плотной части двойного электрического слоя происходит линейно и равно $\varphi_0 - \varphi_8$. Другая часть противоионов находится за слоем Гельмгольца, в диффузной части

(диффузный слой $\Gamma_{\text{д}}$), толщиной δ .

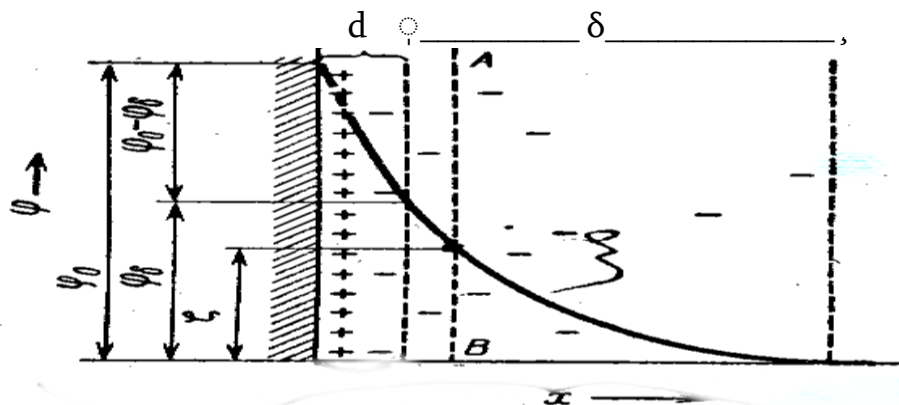


Рис.8. Строение двойного электрического слоя и падение потенциала в нем.

Потенциал в диффузной части двойного электрического слоя - φ_{δ} не может линейно зависеть от расстояния, так как ионы в нем распределены неравномерно. На границе адсорбционного и диффузного слоев ДЭС происходит нарушение линейной зависимости. В диффузном слое потенциал снижается по экспоненциальному закону. На распределение ионов по Штерну сильно влияет природа противоионов. С введением электролитов диффузный слой будет сжиматься, ионы попадают в адсорбционный слой, толщина диффузного слоя уменьшается. При движении частиц дисперсной фазы часть жидкости увлекается частицами и перемещается вместе с ней. При таком относительном перемещении фаз, независимо от его причин, происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения АВ. Плоскость скольжения АВ обычно проходит по диффузному слою, и часть его ионов остается в дисперсионной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Поэтому при наложении электрического поля они и перемещаются к соответствующему электроду. **Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим потенциалом** или ξ , (**дзета**)- **потенциалом**. Он является важнейшей характеристикой двойного электрического слоя. Численные значения дзета-потенциала легко определяются с помощью электрокинетических явлений (электроосмоса и электрофореза) по формулам Гельмгольца - Смолуховского, знак - определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. ξ - потенциал равен нулю когда все противоионы находятся в адсорбционном слое, т.е. происходит полная компенсация потенциалопределяющих ионов. **Точка, в которой ξ -потенциал равен нулю называется изоэлектрической точкой.**

Значения дзета-потенциала могут быть больше и меньше нуля. В общем случае он всегда меньше потенциала диффузного слоя. Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя, изменяют значение ξ -потенциала. Особенно сильно влияют природа контактирующих фаз, специфическая адсорбция.

У сферических коллоидных частиц ионы ДЭС копируют форму частиц и они представляют собой не просто полимолекулярный агрегат коллоидных размеров с некоторыми свойствами, а сложное новообразование, в котором вещество дисперсной фазы находится в физико-химической связи с окружающей средой через ДЭС и сольватную оболочку из молекул растворителя. Это новообразование получило название **мицелла**. Мицелла - наименьшее количество вещества, способное к самостоятельному существованию в виде обособленного целого и определяющее его основные свойства.

Строение мицеллы можно показать следующим образом. Внутреннюю часть мицеллы составляет **агрегат** основного вещества. На поверхности агрегата расположены **потенциалопределяющие ионы**. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**. Ядро вместе с противоионами плотной части ДЭС образует **частицу (гранулу)**. Частицу окружают противоионы диффузного слоя. Мицелла в отличие от частицы электронейтральна. Схематически строение мицеллы можно показать на примере мицеллы золя гидроксида железа:



В такой системе потенциалопределяющими ионами являются в соответствии с правилом Фаянса - Панета, ионы, входящие в состав соединения.

Практическое использование электрокинетических явлений

ЭКЯ широко используются в науке и технике. Наиболее широко используется электрофоретический метод нанесения покрытий на деталях сложных конфигураций. Электрофоретическим методом проводят

грунтовку кузовов автомобилей, а также покрывают катоды радиоламп, полупроводниковых деталей, нагревателей и т.д. Одно из важнейших применений электрофореза - разделение сложных, особенно органических и высокомолекулярных компонентов раствора, а также для разделения и анализа белков. Этот метод широко используется также для разделения аминокислот, антибиотиков, антител, ферментов и др. Используется также разновидность этого метода - бумажный электрофорез. Электрофорез используют в медицине, в биологии при выявлении биохимической и физиологической роли различных ВМС. Этот метод используется и для фракционирования полимеров различной природы и минеральных дисперсий. В медицине электрофорез используют также для транспорта лекарственных веществ через биологические мембраны. На кожу пациента накладывают тампон смоченный лекарством, а сверху - электроды. Частицы лекарства под действием электрического поля переходят в ткани организма. В результате уменьшаются боли, улучшается кровоснабжение, восстанавливаются поврежденные ткани.

Электрофорез используется в производственных целях и в технологии некоторых отраслей пищевой промышленности: хлебопекарной, крахмалопаточной и др., а также для охраны окружающей среды, в процессах очистки и возврата воды.

Электроосмос также находит широкое применение при возведении различных гидротехнических сооружений, для осушения заболоченных участков, осушки торфа, для интенсификации добычи нефти, осушки стен сырых зданий и тд.

В пищевой промышленности электроосмос используют для обезвоживания пищевых масс, перемещения жидкой дисперсионной среды в плодоовощной, сахарной, бродильной отрасли.

Практическое значение потенциалов и токов течения также весьма велико. Так потенциалы течения природных вод в земной коре используются геофизиками для георазведки полезных ископаемых методом естественного поля. Потенциалы течения, возникающие при течении крови в капиллярах, являются источниками биопотенциалов. Установлено, что один из пиков электрокардиограммы (зубец Q) обусловлен потенциалом течения крови в коронарной системе. Потенциалы течения, возникающие при транспортировке жидкого топлива, часто являются причиной искровых разрядов, вызывающих взрывы и пожары на нефтеналивных судах. В операциях с жидким топливом, например при отмывке резервуаров и судов струями воды, образуются эмульсии, которые при отстаивании создают высокие разности потенциалов, что может также явиться причиной взрыва и пожара. Аналогичные процессы отстаивания водно-масляных эмульсий в пищевой промышленности также могут быть источниками неприятностей из-за наличия потенциала седиментации.

Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция

Проблема устойчивости коллоидных систем – одна из важнейших в курсе коллоидной химии. Различают седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивость. **Седиментационная устойчивость** определяется способностью ДС препятствовать оседанию частиц. Под **агрегативной устойчивостью** понимают способность ДС противостоять процессам, приводящим к изменению размеров частиц дисперсной фазы в результате их слияния (**коалесценции**), **переноса** вещества от мелких частиц к крупным (**изотермической перегонки**) и слипания их в более крупные агрегаты (**коагуляции**).

Коагуляция - слипание частиц, приводящее к осаждению укрупненных частиц или структурообразованию, представляет собой наиболее важный механизм перехода к более устойчивому состоянию, характеризующемуся минимальным значением свободной энергии.

Агрегативная устойчивость коллоидных систем обуславливается термодинамическими и кинетическими факторами. Различают следующие **факторы устойчивости дисперсных систем**:

1. **Термодинамический фактор устойчивости**, включающий электростатический, адсорбционно-сольватный и энтропийный факторы устойчивости.

Электростатический фактор заключается в уменьшении поверхностного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц. **Адсорбционно-сольватный фактор** состоит в уменьшении поверхностного натяжения в результате взаимодействия частиц с дисперсионной средой или благодаря адсорбции стабилизаторов. **Энтропийный фактор** проявляется в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы под действием теплового движения.

2. **Кинетический фактор устойчивости** включает структурно-механический фактор и гидродинамический фактор. Структурно-механический **фактор** связан с тем, что на разрушение пленок, образующихся на поверхности частиц и обладающих упругостью и механической прочностью, требуется энергия и время. **Гидродинамический фактор** заключается в снижении скорости движения частиц при изменении вязкости и плотности дисперсионной среды.

3. **Смешанные факторы** наиболее характерны для реальных систем. В этом случае агрегативная устойчивость обеспечивается действием нескольких факторов одновременно.

Особенности устойчивости ДС связаны с фазовым состоянием дисперсной фазы и среды.

Дисперсные системы с газовой средой – **аэрозоли** лиофобны и не

стабилизируются эффективным образом. Их устойчивость носит кинетический характер. **Пены** - дисперсия газа в жидкости - типично лиофобные системы. Их устойчивость зависит от всех факторов устойчивости, причем их влияние зависит от строения пены, возраста и др. условий. **Эмульсии**- системы, состоящие из двух жидких фаз. Их устойчивость сильно зависит от концентрации дисперсной фазы в системе. Разбавленные - обычно агрегативно устойчивы, концентрированные - устойчивы лишь при наличии толстой структурированной адсорбционной оболочки. Суспензии и золи - ДС с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой - сравнительно устойчивы при малых концентрациях.

Потерю агрегативной устойчивости ДС - коагуляцию могут вызвать множество причин: действие тепла и холода, электромагнитных полей, излучений, механические воздействия и химические реагенты.

Наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет **коагуляция электролитами**. Все электролиты способны вызвать коагуляцию при увеличении их концентрации в растворе до некоторого критического значения γ , называемого **порогом коагуляции**. Он определяется в ммоль/л или в мг-экв/л.

Начало коагуляции определяется по некоторым признакам (муть, изменение цвета и др.). Значение порога коагуляции всегда определяется для строго конкретных условий.

Гарди в 1900 г обнаружил, что *коагулирующим действием в электролите обладают не все ионы, а только те, которые заряжены одновременно с зарядом противоиона мицеллы*.

Шульце установил (1882 г), что *коагулирующая сила иона тем больше, чем больше его валентность*. Эта зависимость, подтвержденная позднее Гарди была названа **правилом Шульце-Гарди или правилом значности**. Это правило формулируется следующим образом: *коагулирующее действие оказывает противоион и его коагулирующая способность возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда*.

Количественно это правило можно выразить в виде $C_k = a \left(\frac{1}{Z^6} \right)$, где a – постоянная величина для данной системы; Z – заряд иона- коагулянта; C_k - порог коагуляции иона. Чем меньше порог коагуляции электролита, тем выше коагулирующая сила электролита. Коагулирующая сила ионов с одинаковым зарядом возрастает с увеличением их радиуса, т.е соблюдается лиотропный ряд,

например $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

Различают **быструю** и **медленную коагуляцию**. Под **быстрой**

коагуляцией подразумевают такую, при которой все сближения частиц, находящихся в броуновском движении, заканчиваются слипанием. При медленной коагуляции слипание частиц происходит лишь в результате особо удачных столкновений.

Теория быстрой коагуляции создана польским ученым Смолуховским. Основные положения, из которых исходил Смолуховский, сводятся к тому, что устойчивость дисперсных систем определяется балансом энергии притяжения и энергии отталкивания частиц. При введении электролита и повышении его концентрации в золе силы отталкивания уменьшаются, а затем совсем исчезают, вызывая тем самым коагуляцию, так как частицы золя при сближении слипаются под действием сил молекулярного притяжения, образуя агрегаты.

Скорость быстрой коагуляции по Смолуховскому зависит от концентрации золя - c , от интенсивности броуновского движения, характеризуемого коэффициентом диффузии- D и от критического расстояния ρ , на которое должны сблизиться центры двух частиц, чтобы слипнуться, причем $K = 4\pi D\rho$. Где K – константа, характеризующая вероятность сближения частиц. Кинетика быстрой коагуляции подобна кинетике реакций второго порядка.

Существует множество теорий коагуляции электролитами, но, в настоящее время общепризнанной является физическая теория коагуляции электролитами, **теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО)**.

Центральное место в этой теории занимает понятие о расклинивающем давлении. При сближении коллоидных частиц и уменьшении толщины слоя жидкости, он приобретает свойства упругости. Гидростатическое давление в этом слое отличается от давления жидкости в объеме на величину расклинивающего давления, являющегося функцией толщины прослойки.

То избыточное давление, которое обнаруживает межфазная прослойка при ее утоньшении, называется расклинивающим давлением $P(h)$,

т.е. $P(h) = P_0 - P$ где P_0 -давление жидкости в объеме раствора, P - давление в зазоре между частицами.

Если $P(h) < 0$, то $P_0 < P$ и жидкость из зазора между частицами устремляется в объем и происходит слипание частиц, т.е. коагуляция

Если $P(h) > 0$, то $P_0 > P$ и жидкость из раствора устремляется в зазор, препятствуя слипанию частиц. Т.о. **$P(h) > 0$ соответствует отталкиванию частиц друг от друга, способствует агрегативной устойчивости системы.**

Рассмотрим природу сил, определяющих расклинивающее давление и его зависимость от толщины зазора.

Величина расклинивающего давления зависит от наличия

межмолекулярных сил притяжения (молекулярная слагающая расклинивающего давления - P_m), сил электростатического отталкивания (ионно-электростатическая составляющая - $P_э$), наличия адсорбированных молекул на поверхности частиц (адсорбционная составляющая - P_a), наличия структурированного слоя, образованного перекрытием поверхностных слоев сближающихся частиц (структурная составляющая - P_c).

Таким образом $P(h) = P_m + P_э + P_a + P_c$

Результирующая всех составляющих и определяет характер взаимодействия частиц на различных расстояниях. Наибольший вклад в величину расклинивающего давления вносят первые две составляющие. Соотношение между электростатическим отталкиванием и межмолекулярным притяжением изменяется в зависимости от расстояния между поверхностями частиц, т.е. от толщины прослойки жидкости между частицами (H). На рис. 9 приведены графики зависимости энергии межмолекулярного притяжения и энергии отталкивания от толщины прослойки.

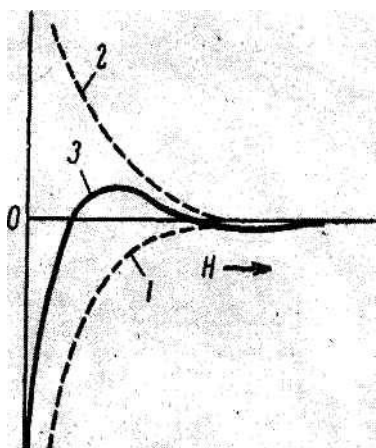


Рис.9. Потенциальные кривые для частиц в обычном ионно-стабилизированном

- золе : 1 -изменение энергии молекулярного притяжения;
- 2-изменение энергии электростатического отталкивания;
- 3-результирующая потенциальная кривая.

Как видно из кривых, соотношение между силами межмолекулярного притяжения и силами электростатического отталкивания изменяются в зависимости от расстояния H между поверхностями частиц. На малых расстояниях

преобладают силы притяжения между частицами (первичная потенциальная яма), на средних расстояниях (около 100 нм) преобладают силы отталкивания, возникает энергетический барьер, высота которого определяет агрегативную устойчивость коллоидных систем. При больших расстояниях опять силы притяжения превышают силы отталкивания

(вторая потенциальная яма). Возможность сближения частиц определяется высотой барьера и глубиной потенциальных ям.

Добавление электролита в золь изменяет структуру двойного электрического слоя, величину электрокинетического потенциала ξ , и электростатического отталкивания, а следовательно, изменяет высоту энергетического барьера. Исчезновение энергетического барьера соответствует исчезновению сил отталкивания между частицами, что способствует их слипанию, т.е. процессу коагуляции.

Теория ДЛФО различает два вида коагуляции коллоидных систем:

1. **Нейтрализационная коагуляция** - наблюдается у золь со слабо заряжен-

ными частицами, обладающими малыми значениями ϕ_0 - потенциала. В этом

случае коагуляция происходит из-за снижения электрического заряда частиц, обусловленного уменьшением по разным причинам концентрации потенциалопределяющих ионов

2. **Концентрационная коагуляция** наблюдается у золь с сильно заряженными частицами при увеличении концентрации электролита в системе. Причиной коагуляции в данном случае по теории ДЛФО является сжатие двойного электрического слоя - чисто электростатический эффект. Изменение формы суммарной потенциальной кривой при увеличении концентрации электролитов происходит в сторону уменьшения и сдвига потенциального барьера. Энергетический барьер исчезает когда достигается порог коагуляции.

К особым явлениям, наблюдающимся при коагуляции электролитами, относятся **аддитивность, антогонизм и синергизм** ионов. Эти явления наблюдаются при коагуляции золь смесью электролитов. При этом наблюдаются три случая действия ионов:

1. **Аддитивное действие электролитов.** В этом случае электролиты как бы действуют независимо друг от друга.

2. **Антагонизм электролитов.** Электролиты будто противодействуют друг другу и для коагуляции золь их надо добавить больше, чем это требуется по правилу аддитивности.

3. **Синергизм электролитов.** В этом случае, электролиты как бы способствуют друг другу и для коагуляции золь их требуется меньше, чем нужно по правилу аддитивности.

Структурно-механические свойства коллоидных систем

Свойства дисперсных систем зависят от концентрации частиц

дисперсной фазы. В разбавленных золях расстояния между частицами сравнительно велики и взаимодействием между ними можно пренебречь. Такие системы являются **свободнодисперсными (бесструктурными)**.

При увеличении концентрации дисперсной фазы между частицами возникают контакты, образуется структура.

Структурированные коллоидные системы делятся на **коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные**.

Коагуляционные структуры — гели, в которых частицы дисперсной фазы разделены прослойками дисперсионной среды, образуются за счет ван-дер-ваальсовых сил и обладают малой прочностью. Для этих структур характерны свойства тиксотропии и синерезиса.

Тиксотропией называется способность коагуляционных структур после их механического разрушения самопроизвольно восстанавливать во времени свою структуру.

Синерезисом называется явление самопроизвольного уменьшения размеров геля за счет выделения дисперсионной среды.

При определенных условиях гели могут превращаться в золи.

Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются за счет непосредственного химического взаимодействия между частицами, характерны для связнодисперсных систем с твердой дисперсионной средой и придают им твердость и хрупкость. Превращение коагуляционных структур в конденсационно-кристаллизационные является процессом необратимым.

Структурированные системы обладают способностью деформироваться под влиянием механических нагрузок, а в некоторых случаях происходит их течение. Изучение таких систем с целью выявления наличия структуры и ее характера осуществляется методами реологии — науки о деформациях и течении материальных систем.

Бесструктурные системы, жидкообразные коагуляционные и твердообразные системы различаются по **структурно-механическим свойствам (вязкости, упругости, прочности и пластичности)**.

Бесструктурные коллоидные системы, подобно чистым жидкостям, подчиняются законам Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна.

Закон Ньютона устанавливает связь между скоростью деформации и напряжением сдвига $P = \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) = \eta \gamma'$, где P — напряжение сдвига, Па; η — вязкость, Па·с; γ — деформация (течение) жидкости; γ' — скорость деформации.

Закон Пуазейля выражает зависимость объема жидкости,

протекающей через трубку или капилляр от давления $Q = \frac{KP}{\eta}$, где Q – расход жидкости в ед.времени; P – давление в трубе; K – константа, равная $K = \pi r^4 / 8l$

Закон Эйнштейна устанавливает зависимость вязкости η бесструктурной дисперсной системы от концентрации дисперсной фазы: $\eta = \eta_0 (1 + \alpha\varphi)$, где η_0 – вязкость дисперсионной среды; φ – объемная концентрация дисперсной фазы; α – коэффициент, определяемый формой частиц.

Бесструктурные системы обладают постоянной вязкостью, не зависящей от приложенных нагрузок. Они называются ньютоновыми жидкостями.

Жидкообразные структурированные системы называются неньтоновыми жидкостями — их течение не подчиняется закону Ньютона, а вязкость зависит от напряжения сдвига. Сначала Шведов Ф.Н., а затем Бингам предположили, что течение системы с пространственной структурой начнется тогда, когда напряжение сдвига P превысит какое-то определенное критическое значение θ , необходимое для разрушения структуры, т.е. когда $P - \theta > 0$. Величину θ называют **критическим (предельным) напряжением сдвига** или **пределом текучести**. При напряжении сдвига, называемом **предельным**, происходит полное разрушение структуры и система течет подобно ньютоновой жидкости, при этом вязкость системы становится минимальной.

Твердообразные структурированные системы характеризуются наличием первого (статического) предельного напряжения сдвига, до достижения которого жидкость не течет и не проявляет свойства ползучести. Для многих твердообразных тел разрушение структуры происходит при напряжениях, меньших предела текучести.

Лекция 20

Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Адсорбцией называют самопроизвольное изменение концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. Газ или растворенное вещество принято называть **адсорбтивом**, а жидкость или твердое тело, адсорбировавшее их, **адсорбентом**. Процесс, обратный адсорбции называется десорбцией.

Явления адсорбции газов на твердой поверхности были замечены и изучались еще в 18 веке французами Шееле и Соссюром, адсорбция из рас-

творы была впервые исследована русским академиком Т.Е.Ловицом. В конце

19 века Гиббсом была предложена термодинамическая теория адсорбции, а в

20 веке явление адсорбции исследовали Ленгмюр, Поляни, Брунауэр, Гурвич, Шилов и др.

Количественно адсорбция может быть выражена с помощью следующих величин:

величиной **абсолютной адсорбции** A , представляющей собою количество адсорбтива, находящегося в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента. Эту величину измеряют в моль/г;

величиной a , показывающей количество адсорбированного вещества, приходящегося на единицу поверхности адсорбента. Эта величина представляет собой **поверхностную концентрацию**, единица измерения ее моль/м².

Величиной **избыточной адсорбции** Γ , представляющей собою избыток числа молей адсорбтива в объеме поверхностного слоя площадью 1 см², по сравнению с числом его молей в таком же объеме раствора.

При малых концентрациях адсорбтива гиббсовская адсорбция близка к поверхностной концентрации a , при больших- величина Γ отличается от a . Когда концентрация адсорбтива в поверхностном слое меньше его концентрации в объеме, величина Γ отрицательна, а само явление называется отрицательной адсорбцией.

Адсорбцию удобно характеризовать зависимостью количества адсорбированного вещества от давления или концентрации при постоянной температуре (изотермы).

Изотермы адсорбции имеют большое значение при исследовании процесса адсорбции. Схематично они имеют следующий вид (см. рис.10). На них можно выделить три участка. Начальный, круто поднимающийся вверх, почти прямолинейный участок кривой, показывает, что при малых давлениях или концентрациях адсорбция практически пропорциональна этим величинам. Это наблюдается при еще свободной поверхности адсорбента. Почти горизонтальный участок кривой, соответствующий большим давлениям или концентрациям, отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбтивом.

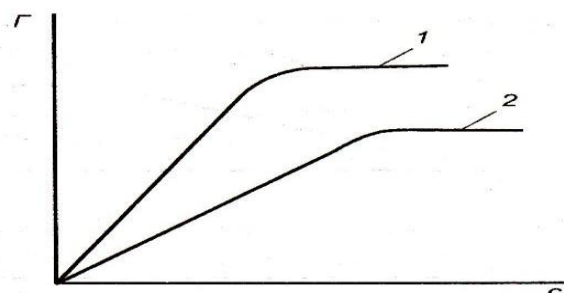


Рис.10. Изотермы адсорбции при двух температурах: 1- T_1 ; 2 – T_2 ; причем $T_1 < T_2$

В этих условиях, если на поверхности адсорбента может образоваться лишь мономолекулярный слой адсорбтива, количество адсорбционного вещества перестаёт практически зависеть от давления или концентрации. Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности.

Изотерма адсорбции по внешнему виду напоминает параболу. Поэтому Бедкер, а затем и Фрейндлих для её аналитического выражения предложили эмпирическое уравнение вида:

$$A = x/m = Kp^{1/n}, \text{ где}$$

x - количество адсорбированного вещества ;

m - масса адсорбента; p - равновесное давление газа в системе; K и n - константы.

Для адсорбции из растворов уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$A = x/t = \beta c^{1/n}$, где β - константа, соответствующая K , c - концентрация вещества. Константа β - равна величине адсорбции при концентрации адсорбтива 1 моль/л. Показатель $1/n$ - характеризует степень приближения изотермы к прямой.

Константы уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах: $\lg A = \lg b + 1/n \lg c$.

Это уравнение прямой $\lg A = f(\lg c)$, отсекаемой на оси ординат отрезок, равный $\lg b$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$.

Различают *физическую* (ван-дер-ваальсову) адсорбцию, и *химическую* адсорбцию (хемосорбцию).

При физической адсорбции адсорбционные силы имеют ту же природу, что и межмолекулярные или ван-дер-ваальсовы силы (*дисперсионные силы* притяжения и борновские силы отталкивания). При химической адсорбции адсорбционные силы имеют химическую природу.

Физическая и химическая адсорбция различаются по ряду признаков. Физическая адсорбция вполне обратима (обратный процесс - десорбция), малоспецифична, нелокализована. Теплота физической адсорбции невелика и составляет всего 2-8 ккал/моль. Повышение температуры уменьшает физическую адсорбцию.

Химическая же адсорбция специфична, локализована, обычно необратима. Теплота химической адсорбции может достигать 200 ккал/моль. Повышение температуры обычно способствует химической адсорбции. Типичным примером хемосорбции может служить адсорбция кислорода на угле.

На практике, однако, трудно провести резкую грань между физической и химической адсорбциями. Адсорбция одного и того же адсорбтива на одном и том же адсорбенте в одних условиях может быть физической, а в других условиях - химической. Очень часто физическая адсорбция предшествует химической - адсорбтив, адсорбированный под

действием физических сил, затем связывается с адсорбентом уже химическими силами.

Оба вида адсорбции- физическая и химическая, играют огромную роль в гетерогенном катализе, так как на поверхности катализатора молекулы адсорбтива реагируют друг с другом гораздо быстрее. Это может объясняться тем, что адсорбционные силы ослабляют связи между атомами в молекулах, способствуют диссоциации молекул адсорбтива.

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбции и она особенно удобна для теоретического рассмотрения процесса адсорбции.

В 1915 г американским ученым Ленгмюром была предложена **теория мономолекулярной адсорбции**. При разработке этой теории Ленгмюр исходил из следующих положений:

- адсорбция является локализованной и вызывается силами близкими к химическим;

- адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Такими центрами могут быть пики и возвышения, имеющиеся на любой даже самой гладкой поверхности. Вследствие малого радиуса действия адсорбционных сил химической природы и их способности к насыщению, каждый активный центр, адсорбируя молекулу адсорбтива, становится неактивным и неспособным к дальнейшей адсорбции. В результате этого на поверхности адсорбента может образоваться только мономолекулярный слой адсорбтива;

- адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного времени, затем они могут отрываться от поверхности и переходить в газовую фазу, взамен их адсорбируются другие молекулы;

- силы взаимодействия между адсорбированными молекулами не учитываются.

Исходя из данных положений, Ленгмюр смог дать общее уравнение локализованной адсорбции. Для вывода этого уравнения он представил локализованную адсорбцию как квазихимическую реакцию между молекулой ад-сорбтива и активным центром адсорбента, в результате которой образуется адсорбционный комплекс:

Молекула газа+ активный центр адсорбента \leftrightarrow адсорбционный комплекс

Уравнение Ленгмюра имеет вид: $A = A_{\max} \frac{k p}{1+kp}$,

где A - величина адсорбции, p -давление газа, k - константа равновесия.

Уравнение Ленгмюра хорошо описывает изотерму адсорбции, давая при малых и больших значениях p прямолинейные участки на графике, чего не дает уравнение Фрейндлиха. Действительно при $p \ll 1$ $A = k p$, а при $p \gg 1$ $A = A_{\max}$ -

Теория Ленгмюра хорошо приложима к случаям химической адсорбции и позволяет объяснять **ступенчатую адсорбции** (см рис.11 а) исходя из энергетической неоднородности поверхности адсорбента и последовательного заполнения центров от более активных до менее активных.

Однако некоторые случаи физической адсорбции и виды изотерм, например S –образная (см. рис.11 б) не могут быть объяснены с позиций данной теории и требуют другого подхода, с позиций полимолекулярной адсорбции.

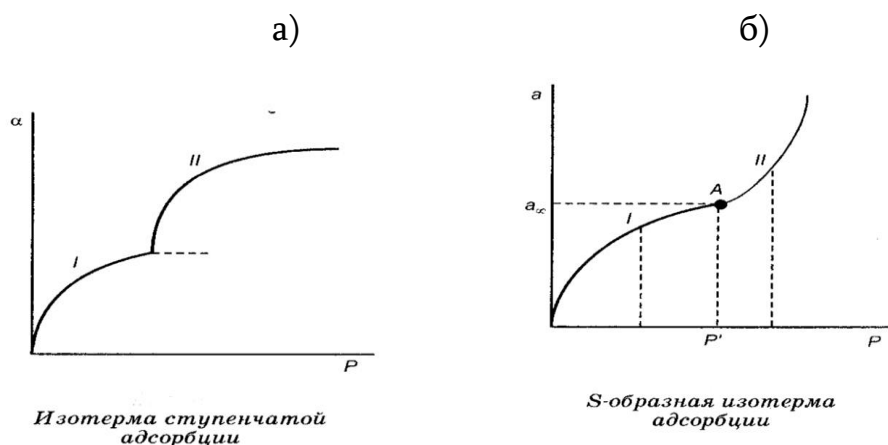


Рис. 11.Изотермы ступенчатой (а) и полимолекулярной адсорбции(б)

В 1915 г **теория полимолекулярной адсорбции** была предложена Поляни. Основные положения этой теории:

- адсорбция обусловлена чисто физическими силами;
- на поверхности нет активных центров, а адсорбционные силы, действуя вблизи поверхности создают непрерывное силовое поле, каждая точка которого имеет определенный адсорбционный потенциал;
- у поверхности адсорбента существует адсорбционный объем, который заполняется молекулами адсорбтива;
- под действием адсорбционного поля возникает возможность образования нескольких слоев молекул адсорбата, т.е. адсорбция полимолекулярна.

Эта теория позволяет описать адсорбцию на пористых адсорбентах и качественно объяснить характер S- образной изотермы. Однако, количественного уравнения адсорбции эта теория не дала.

В большинстве случаев адсорбция на пористых адсорбентах осложняется явлением **капиллярной конденсации**. **Теория капиллярной конденсации** была разработана в 1911 году Зигмонди (Жигмонди). Она рассматривает процесс конденсации пара в порах адсорбента. Этот процесс имеет большое практическое значение, так как величина

абсолютной адсорбции измеряемая, любым экспериментальным методом всегда представляет собой суммарную величину, включающую как адсорбционное количество, так и поглощенное в результате конденсации пара. Конденсация паров происходит в области давлений, близких к насыщению, и изменяет «классическую» форму изотермы, на которой, при $p \rightarrow p_0$, обнаруживается резкий подъем и расщепление кривой на две ветви при некотором значении $p=p_k$ (см.рис.12).

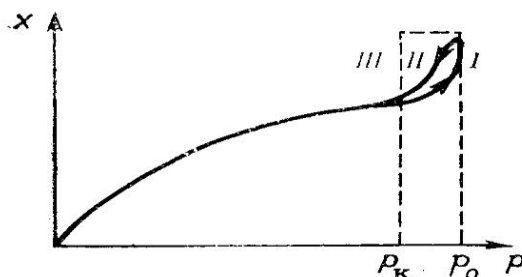


Рис.12. Изотерма адсорбции, осложненная капиллярной конденсацией

Петлеобразный характер кривой изотермы наблюдается для многих различных по своей природе явлений и носит название *гистерезиса*. Наличие гистерезисной петли обычно свидетельствует о неравновесном характере процесса. Восходящая ветвь кривой в случае капиллярной конденсации всегда проходит ниже нисходящей десорбционной ветви. Явление сорбционного гистерезиса Зигмонди объяснил наличием следов адсорбированного воздуха в порах препятствующего полному их смачиванию. Устанавливающийся мениск становится менее вогнутым, что приводит к возрастанию R , а, следовательно, и к увеличению p при данном значении A . При десорбции воздух со стенок уже вытеснен жидкой пленкой и значение R и p приближаются к равновесным.

Ограниченность рассмотренной теории, как теории адсорбции, заключается, прежде всего, в том, что она относится лишь к малой области изотермы, а именно к области давлений близких к p_0 .

Развитие экспериментальной техники позволило исследовать различные по своей природе адсорбенты и получить изотермы адсорбции в широком диапазоне давлений. При этом обнаружилась удивительная картина. Оказалось, что из 30 изученных адсорбентов, только в двух случаях (уголь и шабазит) изотермы адсорбции имели «классическую» форму, отвечающую уравнению Ленгмюра. Анализ экспериментального материала позволил выделить 5 основных типов изотерм (см рис.13):

A 1 2 3 4 5

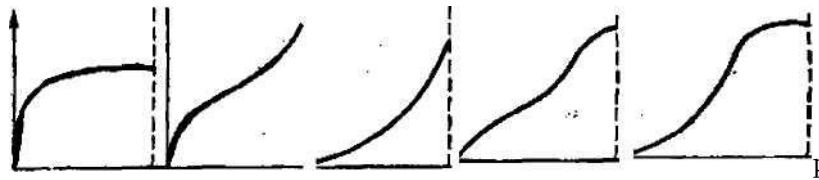


Рис. 13. Пять основных типов экспериментальных изотерм адсорбции газов и паров

1-кривая ленгмюровского типа; 2- S-образная кривая с линейным участком в области средних p , встречающаяся наиболее часто; 3-кривая без перегибов с монотонным ростом dA/dp ; 4- и 5 - кривые типов 2 и 3, осложненные капиллярной конденсацией. На некоторых изотермах обнаружены также ступенчатые участки.

Первая удачная попытка количественного описания изотерм различных типов посредством одного уравнения была осуществлена в работах Брунауэра, Эммета и Теллера. **Теория БЭТ**, названная по именам трех её авторов, широко используется в практике для нахождения количеств адсорбированного вещества при заданных значениях p и T , а также для измерения удельной поверхности адсорбентов. По своим исходным положениям теория БЭТ близка к теории Поляни, по методу - к теории Ленгмюра. Исходные положения теории:

- адсорбция многослойна;
- первый слой адсорбата образуется в результате действия вандерваальсовых сил между адсорбатом и адсорбентом, последующие - в результате конденсации молекул пара при действия тех же сил, но между одинаковыми молекулами;
- возможно построение последующих слоев при незаконченном первом.

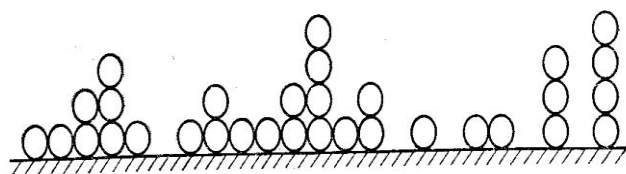


Рис.14. Схема полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ

Теория БЭТ позволила получить уравнение адсорбции в наиболее общем виде:

$$\dot{A} = \frac{\dot{A}_1 \tilde{n} \delta / \delta_0}{(\delta_0 - \delta) [1 + (c - 1) \delta / \delta_0]}$$

Теория Бэт интерпретирует различные типы изотерм: так при малых относительных давлениях $p/p_0 \ll 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра, описывающее кривые типа 1. С

дальнейшим ростом p/p_0 числитель в уравнении БЭТ растет, знаменатель тоже возрастает за счет второй скобки, если $c > 1$, а затем уменьшается за счет первой скобки (при $p/p_0 = 1$), что приводит к S-образной изотерме типа 2. Если же $c < 1$, то знаменатель с ростом p/p_0 монотонно уменьшается и прогрессирующий рост A дает кривую типа 3.

Теория БЭТ, выдерживая основные критерии, находит в настоящее время широкое применение в научных исследованиях и практических расчетах. Но следует учитывать и те ограничения, которые ей свойственны:

- теория не учитывает энергетической неоднородности поверхности
- теория применима лишь в области $0,05 < p/p_0 < 0,5$;
- основанная на представлениях о конденсации, теория БЭТ пригодна только для описания адсорбции паров и не применима к адсорбции газов;
- в теории предполагается постоянство площади для каждого слоя и постоянство площади, приходящейся на молекулу в поверхностном слое.

Адсорбция на границе «твердое тело-жидкость». При адсорбции из раствора на твердом адсорбенте принято различать адсорбцию неэлектролитов (молекулярную адсорбцию) и адсорбцию электролитов (ионную адсорбцию).

При **молекулярной адсорбции** растворенные вещества адсорбируются в виде молекул, причем молекулы растворителя составляют им конкуренцию.

Экспериментально адсорбцию растворенных веществ определяют измеряя молярную концентрацию раствора до и после адсорбции, рассчитывая количество растворенного вещества по уравнению:

$$A = \frac{(c_0 - c_s)V}{m} \text{ моль/г, где } A - \text{ количество адсорбированного вещества,}$$

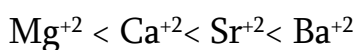
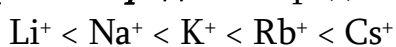
приходящееся на 1 г адсорбента; m - масса адсорбента; V - объем раствора из которого адсорбируют, дм^3 .

Так как молекулы растворенного вещества и молекулы растворителя конкурируют за места на твердой поверхности, то чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше идет адсорбция растворенного вещества. Наблюдается соответствие с **правилом Шилова: чем лучше вещество растворяется в данном растворителе, тем хуже оно адсорбируется из раствора.**

Процесс молекулярной адсорбции из раствора идет в соответствие с **правилом уравнивания полярностей Ребиндера, по которому процесс адсорбции идет в сторону уравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше их разность, т.е. при $\epsilon_p < \epsilon_{p.v} < \epsilon_{тв}$ или при $\epsilon_p > \epsilon_{p.v} > \epsilon_{тв}$,**

где ϵ_r , $\epsilon_{r.в}$, $\epsilon_{тв}$ - диэлектрические проницаемости растворителя, растворенного вещества и твердого тела.

При **ионной адсорбции** на твердой поверхности адсорбируются ионы. Ионная адсорбция происходит только на полярных адсорбентах и сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС). Ионная адсорбция избирательна и часто кинетически необратима. Большое влияние на ионную адсорбцию оказывают природа поверхности и химическая природа ионов. **Чем более полярна твердая поверхность, тем лучше она адсорбирует ионы. Чем больше радиус иона при одинаковом заряде, тем больше его поляризуемость и адсорбция.** По способности адсорбироваться ионы можно расположить в порядке возрастания в **лиотропные ряды** или ряды Гофмейстера:



Адсорбционная способность иона возрастает с увеличением степени его заряда, например $\text{K}^+ \ll \text{Ca}^{+2} \ll \text{Al}^{+3} \ll \text{Th}^{+4}$.

При адсорбции ионов на поверхности кристалла соблюдается правило **Панета - Фаянса: на кристаллической поверхности адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку и дают труднорастворимое соединение с ионами, входящими в кристалл.**

Ионная адсорбция часто сопровождается обменной адсорбцией.

Ионообменная адсорбция представляет собой процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора. Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются ионитами.

Существуют природные и синтетические иониты. Наиболее широко используются синтетические иониты на основе органических смол. Они обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью, большой сорбционной стойкостью. **Смолы, обменивающие катионы, называются катионитами, обменивающие анионы –анионитами.**

Адсорбция на границе «жидкость-газ». Этот вид адсорбции заключается в том, что растворенное в жидкости вещество концентрируется на поверхности жидкости на границе с газом. Особенности этого вида адсорбции состоят в том, что поверхность жидкости однородна, а следовательно, равноценна для адсорбции; молекулы адсорбтива могут свободно передвигаться по поверхности жидкости и можно пренебречь силовым полем газовой фазы.

Наиболее важной характеристикой любой поверхности является

поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение σ – это свободная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу межфазной поверхности.

Поверхностное натяжение равно работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу.

Известно, что растворенные вещества по-разному влияют на поверхностное натяжение растворов. Одни из них, накапливаясь (адсорбируясь) на границе раздела фаз понижают поверхностное натяжение. Они называются **поверхностно-активными (ПАВ)**. По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения: жирные кислоты с большим числом углеродных атомов в молекуле и их соли, сульфокислоты и их соли, алифатические и ароматические амины и др. вещества. **Особенностью строения молекул ПАВ является их дифильность - наличие полярной функциональную группы и неполярного углеводородного радикала.** Схематично молекулу ПАВ изображают в виде: $\text{---}\circ$, где --- -обозначает неполярный углеводородный радикал, а \circ – полярную функциональную группу.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение называются **поверхностно-инактивными**. К ним относятся большинство неорганических веществ, хорошо диссоциирующих в водных растворах. Это хорошие электролиты: соли, кислоты, щелочи. Существуют также вещества, растворение которых не изменяет поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде таким веществом является сахара и некоторые другие, имеющие много полярных групп.

В 1976 году американским ученым Дж. Гиббсом выведено уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора:

$$\tilde{A}_i = \frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c}$$

где Γ_i – избыточная адсорбция i -компонента; c - его молярная концентрация в растворе, T – температура, при которой происходит адсорбция, R – газовая постоянная; $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ - изменение поверхностного натяжения раствора с изменением концентрации. Как видно из уравнения Гиббса если $\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$, то $\Gamma > 0$, а значит адсорбция данного вещества положительна, т.е. i - компонент адсорбируется из раствора на границе фаз.

Если же $\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0$, то $\Gamma < 0$ и адсорбция данного компонента отрицательна, т.е. данный компонент является поверхностно-инактивным.

Природа и размер молекул ПАВ сильно влияют на поверхностную активность молекулы. Поверхностная активность возрастает с уменьшением полярности вещества и по мере увеличения длины углеводородного радикала. Дюкло, а затем и Траубе, изучая поверхностное натяжение водных растворов жирных кислот нашли, что *поверхностная активность этих веществ в растворе выше, чем длиннее их углеводородный радикал, причем в среднем поверхностная активность увеличивается в 3,2 раза на каждую группу CH_2* .

Другая формулировка формулировка правила Дюкло -Траубе гласит:

если длина цепи жирной кислоты возрастает в арифметической прогрессии, то поверхностная активность увеличивается в геометрической прогрессии.

Причиной этого явления является то, что с увеличением цепи, уменьшается растворимость жирной кислоты и потому увеличивается стремление уйти на поверхность. Молекулы ПАВ на межфазной поверхности ориентируются так, что полярная группа, имеющая большое сродство к воде втягивается в воду, а неполярная гидрофобная часть молекулы наоборот выталкивается в неполярную фазу (см. рис15).

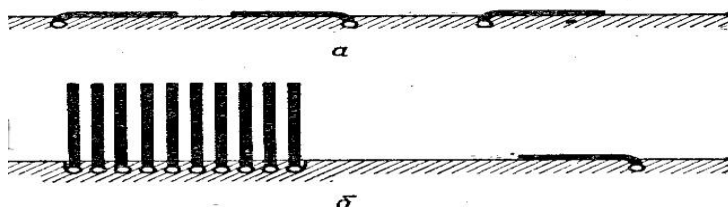


Рис.15. Ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое:
а-газовая пленка; б- конденсированная пленка

Если содержание поверхностно- активного вещества мало, то поверхностное натяжение раствора уменьшается прямо пропорционально концентрации, то есть $\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma = k c$, где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя, σ – раствора. При больших концентрациях снижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации описывается уравнением Шишковского:

$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + K)$, где B – постоянная, мало зависящая от природы ПАВ внутри гомологического ряда и равная 0,2 при температуре 20°C, K - удельная капиллярная постоянная.

Наряду со способностью адсорбироваться на межфазной поверхности многие ПАВ обладают замечательным свойством - способностью к

ассоциации. При определенных условиях они образуют **самоорганизованные наноагрегаты (мицеллы)**, состоящие из десятков и сотен молекул или ионов ПАВ. Такие ПАВ называют **мицеллярными** или **коллоидными**. Отличие коллоидных ПАВ от обычных только в длине углеродного радикала (от 8-10 атомов углерода и выше). Благодаря способности ПАВ адсорбироваться на межфазной границе и образовывать мицеллы их широко используют во многих технологических процессах и в быту. Общий объём их производства около 10 млн.тонн в год..

Промышленные ПАВ классифицируют по их диссоциации в воде. По этому признаку их делят на анионные , катионные , амфолитные, неионогенные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. Производство анионных ПАВ достигает около 6 млн.т. в год – примерно 60% от общего количества ПАВ. К ним относятся: карбоновые кислоты и их соли (мыла) – RCOOH , RCOOMe ; алкилсульфаты ROSO_2OM ; алкиларилсульфонаты – RArSO_2 и другие. Главное достоинство этих ПАВ- относительная простота производства и дешевизна. Главный недостаток анионныхПАВ - они плохо работают в жесткой воде.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде, образуя поверхностно - активные катионы. К ним относятся алифатические и ароматические амины и их соли, четырехзамещенные аммониевые основания, пиридиниевые соединения, а также фонииевые, сульфонииевые, сульфоксонииевые ПАВ. Их используют в качестве антистатиков, модификаторов поверхностей, антикоррозионных веществ, бактерицидных препаратов. По потреблению занимают третье место после анионных и неионогенных ПАВ и составляют около 10 % от общего количества производимых ПАВ.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в водных растворах. По потреблению занимают второе место после анионных ПАВ (30% от общего производства). Они эффективны и в жесткой воде, и могут использоваться в сочетании с другими ПАВ. К ним относятся этоксилированные алифатические спирты, они входят в состав многих моющих средств, этоксилированные метиловые эфиры жирных кислот, обладающие большой поверхностной активностью, плуроники – блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена с общей молекулярной массой до 20 000.

Амфолитные ПАВ в своем составе имеют как кислотные, так и основные группы, поэтому в зависимости от рН раствора они диссоциируют как катионные (при $\text{pH} < 4$), как анионные (при $\text{pH} > 9$) и не диссоциируют в интервале рН 4-9 и ведут себя как неионогенные ПАВ. К этому классу ПАВ относятся аминокислоты, белки и другие природные

соединения

В последние 20-25 лет стали широко применяться **поверхностно-активные полимеры**. Широко используются три типа полимерных ПАВ:

- ПАВ, в которых гидрофильные боковые группы привиты к гидрофобному скелету. К ним относятся природные липополисахариды, синтетические, алкилполиуретаны и др. Широко используемый в промышленности препарат «Эмульсан» - полианионный липосахарид, является эффективным эмульгатором и используется, например, для стабилизации нефтяных эмульсий и для очистки почвы от нефтяных загрязнений;

- природные и синтетические полимерные ПАВ, в которых гидрофобные боковые цепи привиты к гидрофильному скелету. К ним относят гликопротеины, этоксилированные полиакрилаты, этоксилированные лигносульфаты и смолы, силиконовые ПАВ. Они являются хорошими смачивателями, антивспенивателями. Основной недостаток - плохая биоразлагаемость и высокая стоимость;

- полимерные ПАВ с гидрофильными и гидрофобными блоками. К природным ПАВ этого типа относятся многие белки, к синтетическим - сополимеры полиэтиленгликоля. Они являются универсальными ПАВ.

Количественной мерой коллоидно - химических свойств ПАВ служит **гидрофильно - липофильный баланс (ГЛБ)**, характеризующий соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Чем выше число ГЛБ, тем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильных свойств ПАВ. Числа ГЛБ определяют экспериментально. Работами Дэвиса установлена количественная зависимость ГЛБ от состава и структуры молекулы ПАВ. Каждой структурной единице в молекуле ПАВ присваивают определенное групповое число (q_i). Для гидрофильных групп $q_i > 0$; для гидрофобных - $q_i < 0$. ГЛБ определяется как сумма групповых чисел: $ГЛБ = 7 + \sum q_r + \sum q_l$, где $\sum q_r$ - сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп; $\sum q_l$ - сумма чисел всех липофильных групп. В зависимости от числа ГЛБ ПАВ используется для той или иной цели, например, при выборе ПАВ для стабилизации прямой или обратной эмульсии. ПАВ, имеющие большие значения чисел ГЛБ, используются для стабилизации прямых эмульсий и, наоборот, ПАВ, имеющие маленькие значения ГЛБ эффективны для стабилизации обратных. Если ПАВ имеют числа ГЛБ от 7 до 9, их используют в качестве смачивателей, от 13 до 15 - в качестве моющих веществ, от 15 до 16 - в качестве солюбилизаторов в водных растворах.

Многие ПАВ обладают способностью к самоорганизации в растворах полярных и неполярных растворителей. Это проявляется в том, что при достижении определенной концентрации ПАВ в растворе самопроизвольно происходит образование наноразмерных агрегатов, состоящих из десятков или сотен молекул или ионов ПАВ. Эти агрегаты называются *мицеллами*. Мицелла представляет собой самоорганизованную структуру с определенным расположением и упаковкой образующих её молекул ПАВ. ПАВ, способные к образованию таких структур называют *мицеллярными или коллоидными*. Концентрация растворов ПАВ, при которой начинается образование мицелл, называется *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*. Величина ККМ зависит от состава и строения молекул ПАВ, присутствия электролитов в растворе, температуры.

Расположение молекул ПАВ в мицеллах соответствует правилу уравнивания полярностей, согласно которому молекулы ПАВ в мицелле ориентируются так, чтобы полярная группа была направлена в сторону полярной дисперсионной среды, а неполярные группы экранируются полярной оболочкой от прямого контакта с растворителем (водой). В обратных мицеллах расположение ПАВ противоположно: ядро состоит из полярных групп, а в сторону неполярной среды обращены углеводородные цепи. Форма мицелл разнообразна. При достижении ККМ в растворе самопроизвольно образуются *сферические мицеллы Гартли*. Диаметр мицеллы Гартли равен удвоенной длине молекулы ПАВ (см рис 16 б). Число молекул ПАВ, составляющих мицеллу, называют числом ассоциации *n*. Сумма молекулярных масс всех молекул в мицелле называется мицеллярной массой. При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, что приводит к их деформации. Мицеллы принимают цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную, пластинчатую формы (рис.16 в, г, д, е). Такие мицеллы называют *мицеллами Мак-Бена*. При концентрациях много больших (в 10-50 раз) ККМ, мицеллы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя образуют *жидкокристаллическую структуру*. С дальнейшим увеличением концентрации ПАВ в растворе жидкокристаллическая структура переходит в *гелеобразную*, а затем в *твердокристаллическую*. В растворах ПАВ все эти формы находятся в равновесии. Существование разных форм мицелл в зависимости от концентрации ПАВ называют *полиморфизмом мицелл*.

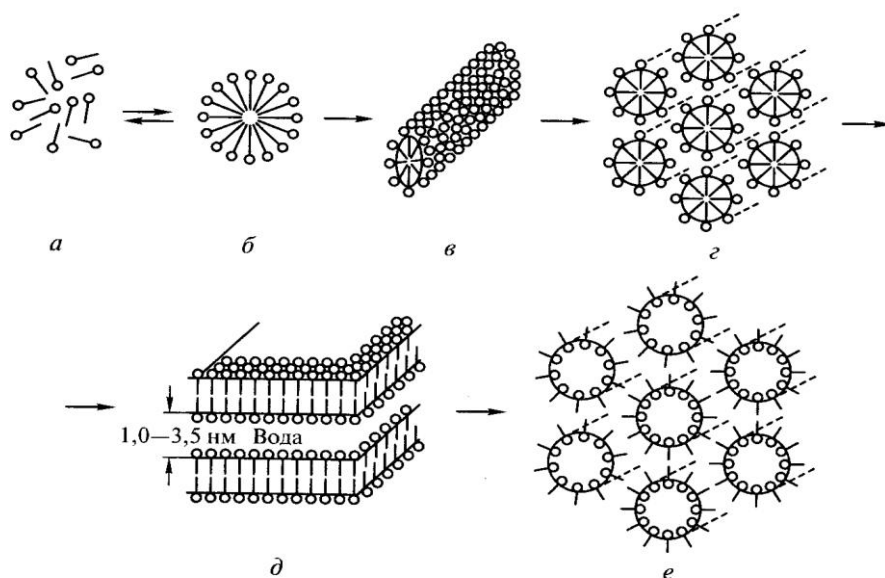


Рис. 16. Полиморфизм мицелл ПАВ:

а- отдельная молекула ПАВ; б- прямая сферическая мицелла; в- прямая цилиндрическая мицелла; г- гексагональная упаковка прямых цилиндрических мицелл; д- пластинчатая мицелла; е- гексагональная упаковка обратных цилиндрических мицелл

При достаточно высокой концентрации ПАВ цилиндрические мицеллы начинают ветвиться, происходит переход к связнодисперсной мицеллярной структуре и во всем объеме раствора формируется трехмерная сетка и система становится биконтинуальной – состоящей из непрерывной сетки из наноразмерных элементов и жидкости, заполняющей наноразмерные поры и каналы внутри сетки.

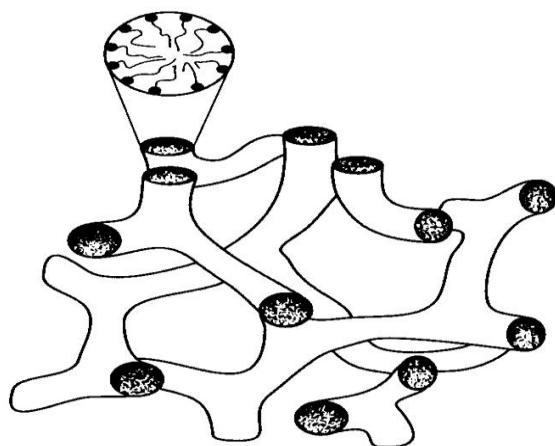


Рис.17. Биконтинуальная структура мицеллярных ПАВ

Важнейшим свойством мицелярных ПАВ является способность коллоидно растворять или *солюбилизовать* нерастворимые в воде органические вещества. Вещество, которое растворяется в растворах ПАВ, называется солюбилизатом. Солюбилизирующая способность разных ПАВ различна и возрастает с увеличением длины углеводородного радикала, с увеличением концентрации раствора ПАВ. Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества. неполярные углеводороды растворяются в ядрах мицелл, а полярные органические вещества так, что их углеводородные цепи направлены внутрь мицелл (рис.17).

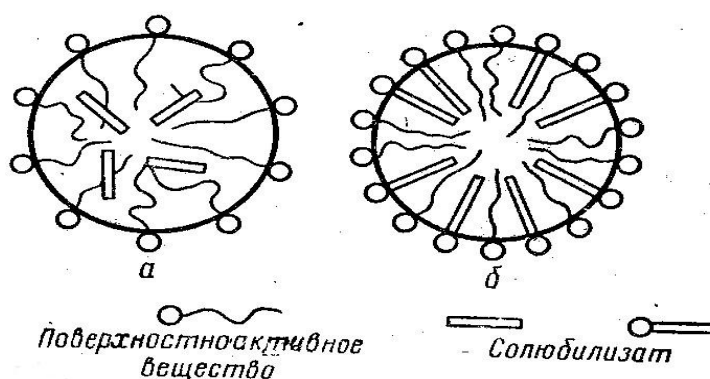


Рис.17.Схема солюбилизации углеводородов (а) и полярных органических веществ (б) в мицеллах ПАВ

Для неионогенных ПАВ, содержащих полиоксиэтиленовые группы известен еще один особый способ солюбилизации: молекулы солюбилизата не проникая внутрь мицеллы, располагаются между изогнутыми оксиэтиленовыми цепями.

Коллоидные ПАВ находят широкое применение в различных областях промышленности и в быту: они являются основой для получения различных синтетических моющих веществ, смазок, стабилизаторов микрогетерогенных систем, солюбилизаторов, жидких кристаллов.

Лекция 21

Общие свойства металлов и их соединений

Большинство простых веществ проявляют металлические свойства. В периодической системе Д.И.Менделеева металлы занимают левую нижнюю часть, причем граница (нерезкая) переходит за диагональную линию, проведенную из левого верхнего угла.

Современная техника использует прежде всего железо и его сплавы;

причем ценные сорта стали изготавливают с включением в их состав наряду с железом таких металлов, как ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, вольфрам и др., которые придают сталям ценные свойства.

В твердом состоянии металлы отличаются высокими теплопроводностью, электропроводностью и высокой отражательной способностью по отношению к видимому свету, благодаря так называемому металлическому блеску. Металлы характеризуются также тем, что в исключительно редких случаях образуют гомогенные смеси или растворы с неметаллическими веществами. Они способны образовывать смеси с другими металлами (сплавы).

Металлы обладают специфическими металлическими свойствами. Они более или менее ковкие, а некоторые из них имеют большую прочность при растяжении или при сжатии. В жидком состоянии металлам присуще большинство из перечисленных свойств, исчезающих для газообразного состояния. Пары металлов прозрачны и не проводят электрический ток. С другими газами они смешиваются в любых отношениях. Следовательно, металлические свойства связаны с твердым и жидким состоянием.

Электронное строение металлов

Специфика химической связи – важнейший фактор, определяющий физико-химические свойства веществ. Поэтому типы кристаллических решеток различаются в зависимости от природы частиц в узлах кристаллических решеток.

Кристаллические решетки, которые образуют металлы, называются металлическими. В узлах их находятся положительные ионы металлов, а свободные электроны осуществляют нелокализованную химическую связь.

Металлические кристаллы образуют элементы, у которых число валентных электронов мало по сравнению с числом валентных орбиталей. Вследствие этого химическая связь в металлических кристаллах сильно делокализована.

Число электронов у атомов металлов слишком мало для образования истинных ковалентных связей, поэтому валентные электроны распределяются одинаково между всеми атомами, будучи одновременно подвижными. Металлы отличаются от неметаллов главным образом своими характерными свойствами – высокими теплопроводностью и электропроводностью, почти полной непрозрачностью и высокой отражательной способностью к видимому свету.

Эти различия между металлами и неметаллами справедливы для твердого и жидкого состояний. В газообразном состоянии они исчезают. Например, пары ртути бесцветны, прозрачны и не проводят электрического тока. Одноатомность в газообразном состоянии – не характерное свойство металлов, в парах щелочных металлов имеются в заметном количестве двухатомные молекулы.

Однако резкой границы между металлами и неметаллами нет.

Вещества, которые занимают среднее положение между металлами и неметаллами, называют полуметаллами, которые отличаются от металлов тем, что их электропроводность при переходе из твердого состояния в жидкое возрастает, тогда как электропроводность металлов при плавлении падает.

Полуметаллы отличаются от типичных металлов недостаточной ковкостью. Область неметаллов в периодической системе Д.И. Менделеева отделена от области металлов в главных подгруппах диагональю, проходящей от бора через кремний, мышьяк и теллур к астату. Среди элементов, лежащих на этой диагонали, бор и кремний – неметаллы, мышьяк и теллур – полуметаллы. Все элементы главных подгрупп (включая водород), расположенные вправо от диагонали, являются металлами. Те из металлов, которые примыкают к диагонали снизу, а именно Ge, Sb, Bi, Po обладают характером хрупких металлов (они обладают, в основном свойствами металлов, за исключением хрупкости). Все элементы, принадлежащие к побочным подгруппам периодической системы, как и все элементы семейства лантаноидов, являются металлами.

Физические свойства металлов

Для того, чтобы наиболее рационально применять на практике свойства металлических материалов, необходимо изучать их строение, понять природу происходящих в них процессов.

Замечательным свойством металла являются теплопроводность и электропроводность. Металлы имеют не только более высокую удельную электропроводность, чем электролиты, но и другой механизм переноса электрического тока. Электрический ток проходит через металл без переноса вещества, в то время как через электролиты ток переносится ионами. Электропроводность электролитов возрастает с повышением температуры, так как увеличивается подвижность ионов. Наоборот, электропроводность металлов возрастает с уменьшением температуры, достигая больших значений при низких температурах. Вблизи

абсолютного нуля некоторые металлы не оказывают сопротивления проходимого тока (сверхпроводимость). Электропроводность металлов зависит от свободных или от очень подвижных электронов в металле. Присутствие последних делает невозможным установление электрического поля внутри самого металла. Разность потенциалов, которая появляется при приложении Э.Д.С. к концам металлического проводника, мгновенно компенсируется перемещением электронов.

Входящий в состав твердого тела электрон свободен (т.е. может изменять свое состояние под влиянием внешних сил и теплового движения) только в том случае, если имеется достаточное количество близких по энергии состояний, не занятых другими электронами. Наоборот, тот же электрон окажется связанным (неспособным изменить свое состояние и участвовать в электропроводности), если соседние, близкие по энергии, состояния уже заняты электронами. Поэтому в электропроводности могут участвовать лишь частично заполненные электронами зоны, где имеется множество близко расположенных свободных уровней. Наивысшую целиком заполненную валентными электронами энергетическую зону в кристалле при температуре абсолютного нуля называют валентной зоной, а следующую за ней, вышерасположенную пустую или частично заполненную зону – зоной проводимости.

Если валентная зона и зона проводимости перекрываются и кристалл имеет частично заполненную зону при любой температуре, то он является металлом (проводником). Так, в кристаллах металлов: у натрия частично заполнена $3s$ -зона, у алюминия – $3p$ -зона, а у магния валентная зона $3s$ -зона, перекрываясь со свободной зоной проводимости $3p$, также образует частично заполненную зону.

Если же зона проводимости и валентная зона не перекрываются и между ними имеется энергетический разрыв – запрещенная зона, то кристалл является диэлектриком или полупроводником.

Энергетический разрыв между валентной зоной и зоной проводимости, т.е. количество энергии, которое надо сообщить электрону, чтобы перевести, его из валентной зоны в зону проводимости, называют шириной запрещенной зоны $\Delta\varepsilon$. Если ширина запрещенной зоны велика ($\Delta\varepsilon > 3\varepsilon_{\text{эв}}$), то такой кристалл является диэлектриком в широком интервале температур. Если же ширина запрещенной зоны мала ($\Delta\varepsilon < 3\varepsilon_{\text{эв}}$) и кристалл только при температуре, абсолютного от нуля, имеет частично заполненную зону, то такой кристалл является полупроводником.

При температуре абсолютного нуля в полупроводнике все

возможные энергетические состояния валентной зоны занята электронами, а зона проводимости пуста.

Весьма высокие для металлов значения электрической проводимости указывают на значительную подвижность электронов в пространственной металлической структуре. Свободные валентные электроны в металлах, перемещаясь по энергетически доступным орбиталям, осуществляют нелокализованную, ненаправленную химическую связь между атомами и определяют электрическую проводимость металлов. Металлическая связь – это нелокализованная связь.

Металлическая связь ярко проявляется в щелочных и щелочноземельных металлах. В металлах переходных элементов образование энергетических зон и наличие металлической связи определяется перекрыванием s, -p, -и d -орбиталей. Химическая связь в металлах d- и f- элементов не является только металлической связью, их специфические свойства (высокие энергии связи атомов и энергии атомизации, высокие температуры плавления и кипения) объясняют возможность возникновения направленной связи с перекрыванием d-орбиталей.

Чем больше валентных электронов, тем большее связей он может образовать между соседними атомами. В переходных металлах в образовании металлической связи, помимо s и p – орбиталей внешнего уровня, принимают участие d-орбитали ближайшего уровня, неполностью заполненного электронами (например, у металла 4 периода – $3d^5, 4s 4p^3$ – орбитали). Максимальное число связей образуют переходные металлы VI группы (в которых каждая из пяти d-орбиталей занята одним электроном).

Этим объясняется, почему атомные радиусы при переходе от элементов I группы к элементам VI группы уменьшаются, затем остаются постоянными (до VIII группы) и снова увеличиваются у следующих элементов.

Такие свойства, как температура плавления, прочность при растяжении и при сжатии и твердость, имеют более высокие значения у металлов с малыми атомными радиусами.

Магнетизм металлов

Известно, что магнитные моменты электронов, находящихся попарно на атомных или молекулярных орбиталях, взаимно компенсируются. Соответствующие молекулы или ионы не обладают постоянным магнитным моментом, они являются диамагнитными.

Молекулы или ионы, которые содержат один или несколько неспаренных электронов являются парамагнитными. В случае металлов в твердом состоянии появляются некоторые осложнения вследствие взаимного влияния соседних атомов в решетке. Металлы главных подгрупп периодической системы диамагнитны, за исключением элементов – I, II, III групп, которые слабо парамагнитны. Ионы элементов этих групп имеют электронные конфигурации газов и, следовательно, являются диамагнитными. Парамагнетизм металлов вызван свободными электронами их решетки.

Переходные металлы парамагнитны, за исключением элементов подгрупп IB и IIB (Cu, Ag, Au, Zn, Cd).

Парамагнетизм переходных металлов гораздо сильнее, чем у металлов главных подгрупп и значительно возрастает с увеличением порядкового номера.

Ферромагнетизм – частный случай парамагнетизма, характеризующийся тем, что ферромагнитный металл, помещенный предварительно в магнитное поле, неограниченно сохраняет свойство развивать свое собственное подобное поле. Ферромагнетизм проявляется у нескольких элементов – железа, кобальта, никеля и некоторых лантаноидов, а также некоторых сплавов этих металлов даже с неметаллическими элементами (C, Si), более слабый – у окиси железа (Fe_3O_4).

Ферромагнетизм проявляется только в металлах, находящихся в твердом состоянии при низкой температуре, и быстро исчезает, когда металл нагревается выше определенной температуры, называемой точкой Кюри (769°Fe , 356°Ni , 1075°Co).

В отличие от диамагнетизма и парамагнетизма ферромагнетизм является свойством кристаллической решетки, а не атомов металлов.

Соединения металлов

Кислородные соединения металлов

При изучении периодической системы, рассматривались закономерности, иллюстрирующие изменения характера оксидов, гидроксидов в зависимости от положения элемента в периодической системе.

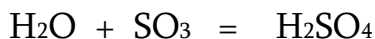
По мере продвижения от начала периода к его концу ослабевают основные свойства оксида и усиливаются кислотные. Переход этот совершается через оксиды, носящие амфотерный характер

Оксид химическая природа оксида	Na Mg $\underbrace{Na_2O \quad MgO}_{\text{основная}}$	Al $\underbrace{Al_2O_3}_{\text{амфотерная}}$	Si P S Cl $\underbrace{SiO_2 \quad P_2O_5 \quad SO_3 \quad Cl_2O_7}_{\text{кислотная}}$
---------------------------------------	--	--	---

Различие в свойствах оксидов разного типа проявляется при их взаимодействии с водой,



основной



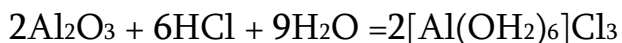
кислотный

а также при взаимодействии оксидов разного типа друг с другом.



основной кислотный

Амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют, но могут реагировать и с кислотами, и со щелочами



основной



кислотный

а при сплавлении – с основными и кислотными оксидами.

d-металлы, в связи с их способностью проявлять переменную степень окисления, образуют ряд оксидов, свойства которых закономерно изменяются с ростом степени окисления: в низшей степени окисления – основные оксиды; в высшей степени окисления – проявление более или менее выраженные кислотные свойства, а промежуточные оксиды – амфотерные.

Например: CrO – основной оксид (Cr(OH)₂)

Cr₂O₃ – амфотерный (Cr(OH)₃)

H₃CrO₃

CrO₃ – кислотный H₂CrO₄

В высшей степени окисления оксиды и их гидроксиды, проявляют сходство с соединениями p-элементов одной и той же группы.

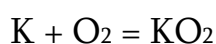
Многие оксиды d-элементов являются нестехиометрическими соединениями. Кристаллические решетки их, как правило, состоят из плотноупакованных оксид-ионов, причем часть пустот такой структуры заполнена ионами металлов. Существуют также и нестехиометрические оксиды, в решетках которых пустоты заполнены избыточным, т.е. сверхстехиометрическим кислородом. Примером первых являются FeO_{1-x} (x=÷0,05-0,10), вторых – UO_{2+x} (x=0,00÷0,30).

Оксиды с избытком кислорода против стехиометрического состава проявляют дырочную проводимость, а оксиды с избытком металла атомы которого отдают электроны в зону проводимости, обуславливая электронную проводимость. К полупроводникам с дырочной проводимостью относятся MnO , Cu_2O , FeO и др. В кристаллах таких оксидах есть валентные места в тех узлах кристаллической решетки, в которых полагалось бы находиться иону металла. Такие окислы обнаруживают дырочную проводимость. Ряд оксидов, состав которых не подчиняется обычным правилам валентности, (Cr_3O , Ti_6O , Ti_3O) являются металлическими соединениями.

Кислород кроме оксидов, содержащих ион \hat{I}^{2-} , образует пероксиды, имеющие группировку $[\hat{I}_2]^{2-}$ и надпероксиды, производные $[\hat{I}_2]^-$ - радикала.

Пероксиды характерны для щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O_2 , BaO_2).

Надпероксиды известны для наиболее активных металлов (K, Rb, Cs). Они образуются при прямом взаимодействии простых веществ



При сжигании в избытке кислорода щелочные металлы дают перекиси. Наоборот, избыток металла при окислении благоприятствует образованию собственных окислов.

Перекиси щелочноземельных металлов образуются с меньшей легкостью, это можно объяснить их меньшей активностью.

Галогениды

Этот класс соединений представляет интерес в том отношении, что он содержит соединения элементов с наиболее сильно электроотрицательными элементами. Рассмотрим некоторые галогениды металлов главных и побочных подгрупп, что дает возможность определить общие закономерности химического и физического характера.

Галогениды элементов первой группы представляют собой типичные ионные соединения. Они могут быть получены прямым синтезом металлов с галогенами: чем меньше масса атома металла и чем больше масса атома галогена, тем менее интенсивно протекает эта реакция. Используются также и другие реакции – действие галогеноводородных кислот на окислы или гидроксиды и т.п. Энергия кристаллических решеток галогенидов щелочных металлов велика и имеет наибольшее значение у фторида лития (237 ккал/моль) и наименьшие у иодида цезия

(139 ккал/моль). Теплоты образования решеток галогенидов элементов IIА группы несколько меньше. Наибольшей энергией решетки обладает фторид кальция (144,7 ккал/моль), наименьший – иодид магния. Теплоты образования растут для каждого галогена от бериллия к барию (исключение – фторид бария, имеющий несколько меньшую теплоту образования, чем фторид стронция) и убывают для каждого металла от фтора к иоду.

Еще менее прочны решетки галогенидов III А группы: фторид алюминия имеет теплоту образования 125,3 ккал/моль; у хлорида таллия она падает до 26,7 ккал/моль. Эти галогениды имеют отчетливо выраженный ковалентный характер.

В галогенидах металлов IV и VA групп проявляется ковалентный характер.

Интересно сравнить дигалогениды свинца и олова с их тетрагалогенидами. Низшие валентности отвечают более резкому проявлению металлических свойств: ковалентный характер проявляется менее отчетливо по мере перехода от германия к свинцу.

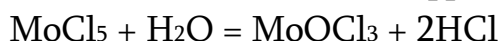
sp^3 - гибридное состояние характерно для тетрагалогенидов указанных металлов, имеющих форму тетраэдра. В ряду $Ge\Gamma_4 - Sn\Gamma_4 - Pb\Gamma_4$ (где Γ – галоген), устойчивость молекул падает.

В твердом состоянии тетрагалогениды, за исключением $Sn\Gamma_4$, $Pb\Gamma_4$, имеют молекулярную решетку, поэтому они легкоплавки и летучи.

Кристаллы $Sn\Gamma_4$, $Pb\Gamma_4$ имеют сложную решетку, состоящую из октаэдрических структурных единиц ЭF_6 . Таким образом, в $Pb\Gamma_4$ атом Pb находится в состоянии sp^3d^2 – гибридизации, поэтому $Pb\Gamma_4$, в отличие от остальных галогенидов $Pb(IV)$, устойчив.

Галогениды металлов побочных подгрупп

Галогениды металлов побочных подгрупп характеризуются рядом общих черт. Низшие галогениды часто плохо растворимы в воде, а если растворимость достигает заметной величины, то галогениды обнаруживают признаки, типичные для солей. Многие из этих солей являются восстановителями (соли Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+}). Высшие галогениды часто неустойчивы к действию воды, и, чем ближе металлы к концу периода, тем сильнее выражен гидролиз галогенида, приводящий к образованию кислот или оксигалогенидов (вольфрам, молибден).



При нагревании галогенидов средних степеней окисления

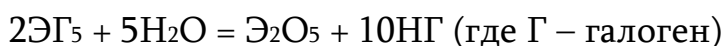
происходит диспропорционирование и получается металл и высший галогенид.



По разному ведут себя галогениды в водных растворах в зависимости от степени окисления металла/

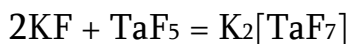
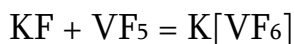
Тетрахлорид циркония энергично разлагается водой с образованием цирконила ZrOCl_2 .

Галогениды ванадия, ниобия и тантала, в которых эти металлы пятивалентны, разлагаются водой с образованием гидратированного оксида.



В этой реакции проявляется кислотная природа галогенидов.

Тетрафториды реагируют с основными фторидами



Галогениды металлов побочных подгрупп очень склонны к комплексообразованию. Они разнообразны по составу. Известны продукты присоединения к галогенидам металлов аммиака, воды, гидроксильной группы и т.д.

Например: $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Гидриды

Способность водорода присоединять и отдавать электроны делает группу гидридов очень своеобразной. В тех же случаях, когда водород выступает в качестве окислителя, он ведет себя как типичный галоген, образуя аналогичные галогенидам, гидриды.

Гидриды могут быть ионными, ковалентными, ионно-ковалентными в зависимости от природы металла.

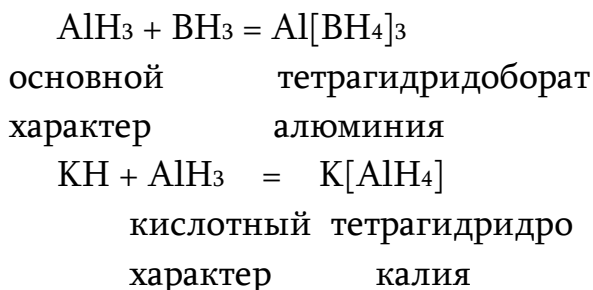
Ионными являются гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, например KH , CaH_2 .

Ионные гидриды представляют собой твердые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, т.е. соли.

Теплоты образования гидридов солеобразного типа довольно велики: от 21,6 ккал/моль у гидридов лития до 23,3 ккал/моль у гидрида кальция. Радиус гидридного иона H^- 1,54 Å – промежуточный между радиусами иона фтора (1,33) и иона хлора (1,81). В химическом отношении ионные гидриды ведут себя как основные соединения. Ковалентный характер связи металл – водород отчетливо обнаруживается у гидридов бериллия и

магния, у элементов р-семейства IIIA группы. Это твердые вещества, хорошие восстановители, но они менее прочные по отношению к нагреванию, чем гидрид лития.

Металлы s и р-семейства образуют соединения промежуточные по свойствам между летучими (с ковалентными связями) и солеобразными гидридами, к которым относятся соединения бериллия, магния, элементов IIIA – группы. По своей структуре это вещества, состоящие либо из димерных $(\text{GaH}_3)_2$, $(\text{TlH}_3)_2$ либо из полимерных молекул: $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{AlH}_3)_n$ и т.д., в котором атомы элемента связаны друг с другом через атомы водорода Э-Н-Э. Гидрид алюминия AlH_3 можно рассматривать как амфотерное соединение, который может выступать и, как донор электронных пар (основное соединение), и как акцептор (кислотное соединение)



Элементы побочных подгрупп периодической системы с водородом образуют "металлообразные гидриды" или гидриды внедрения. Они часто не имеют стехиометрического состава. Гидриды внедрения образуют металлы побочных подгрупп IV группы (Ti, Zr, Hf), 5 группы (V, Nb, Ta), а также некоторые металлы VIII группы.

В периодической системе переход от гидридов одного типа (ионных или солеобразных) к другому типу совершается постепенно, причем по мере приближения к концу периодов состав гидридов переходных металлов утрачивает определенность, гидриды становятся похожими на сплав переменного состава. У металлов, где внутренняя оболочка заполнена, и казалось бы созданы условия для образования гидридов, сходных с гидридами щелочных или щелочноземельных металлов, однако возможность перехода внутренних электронов в валентную зону придает гидридам таких элементов как медь, цинк, промежуточный характер между типичными ионами и ковалентными соединениями.

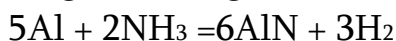
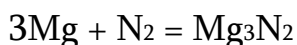
Нитриды

Соединения азота с металлами и некоторыми другими

электроположительными элементами называются нитридами.

В зависимости от природы металла различают нитриды, имеющие ионный или ионно-ковалентный характер связи. К этой группе нитридов относятся соединения азота с металлами I и II групп (s-элементы).

Металлы p-семейства, атомы которых имеют внешние p-электроны образуют нитриды ковалентного типа. Нитриды первого и второго типа могут быть получены при непосредственном взаимодействии металлов с азотом или аммиаком



Эти нитриды можно рассматривать как производные аммиака, в котором атома водорода замещены атомами металла. Нитриды s-элементов I и II групп (например Na_3N , Mg_3N_2) кристаллические вещества. Выше 300°C они разлагаются. Нитриды этого типа химически активны.

Металлы p-семейства (IIIA, IVA, VA) образуют с азотом соединения ковалентного характера. Это твердые, прочные, тугоплавкие и термостойкие вещества, обладающие свойствами полупроводников или диэлектриков.

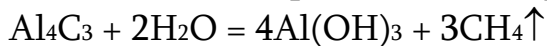
К металлоподобным нитридам относятся соединения азота с металлами побочных подгрупп, у которых наблюдается наложение ионной, ковалентной и металлической связи. Благодаря участию в связях между атомами металлов и азота, химическая связь в таких нитридах очень прочна. Они имеют сложный состав, не отвечающий обычным валентностям (TiN , Ti_3N , Cr_2N , CrN и др.). Они обладают высокой твердостью, электропроводностью, химической стойкостью к действию воды и кислот при комнатной температуре. Нитриды подгрупп меди и цинка имеют преимущественно ионно-ковалентную связь. С увеличением доли ковалентной связи возрастает устойчивость нитридов.

Карбиды

Соединения металлов с углеродом называются карбидами. В зависимости от типа металлов, образующих соединения с углеродом, карбиды имеют ионно-ковалентный или ковалентно-металлический характер связи.

Карбиды могут быть получены как прямым высокотемпературным синтезом или окислением металла каким либо углеводородом, а также взаимодействием их оксидов с углем при высоких температурах. Это твердые вещества, не растворяющиеся без разложения ни в одном из известных растворителей.

Ионно-ковалентные карбиды образуют активные металлы s-семейства, p-металлы и d-металлы I и II групп. Это солеобразные карбиды, подобные обычным солям и могут быть представлены как производные метана (Mg_2C , Be_2C , Al_4C_3) или ацетилена (CaC_2). Они разлагаются водой с образованием гидроксида металла и углеводорода



Металлоподобные карбиды – это карбиды переходных металлов (TiC , ZrC , VC , TaC , Mo_2C , W_2C и др.). Кристаллические структуры этих карбидов представляют собой решетки из атомов переходных металлов, в междоузлиях которых внедрены атомы углерода (фазы внедрения). Межатомные связи в таких карбидах имеют металлический характер, причем в этих связях принимают участие и электроны атомов углерода. Эти карбиды обладают рядом металлических свойств: высокой теплопроводностью и высокой электропроводностью с отрицательным температурным коэффициентом.

Металлоподобные карбиды отличаются высокой твердостью, жаропрочностью, хрупкостью. Это очень тугоплавкие вещества. Например: HfC - $t_{пл}$ $3890^\circ C$, TaC - $t_{пл}$ $3880^\circ C$. Для них характерна высокая химическая стойкость. Карбиды тугоплавких металлов, особенно TiC , W_2C обладают жаростойкостью – активно окисляются при температурах выше 1100 – $1200^\circ C$. Различают также карбиды типа Fe_3C (Mn_3C , Co_3C , Ni_3C). Они имеют кристаллическую структуру, близкую к структурам фаз внедрения, но иного более сложного типа. В отличие от металлоподобных карбидов, они не обладают столь высокими температурами плавления и твердостью и растворяются в разбавленных кислотах с выделением смеси углеводородов с водородом.

Природные соединения металлов

В природе металлы встречаются в виде силикатов, сульфидов, оксидов, но эти соединения, однако, не всегда являются рудами. Некоторые металлы образуют соединения минералы, имеющие определенный состав, другие встречаются в виде изоморфных примесей к минералам, иногда в очень небольших количествах. Минералы могут находиться в земной коре в столь малых концентрациях, что их разработка затруднена или экономически невыгодна. Особенно трудно получать в технике так называемые "рассеянные металлы" (Cd , Ga , In , Re , Ge , Hf и др.).

По химическому составу руды представляют собой окислы,

галогениды, сульфиды, иногда мышьяковистые или сурьмянистые соединения. Лишь немногие металлы (золото, серебро, висмут, медь, ртуть) встречаются в самородном состоянии. Руды могут быть простыми, из которых получают только один металл (руды железа) и комплексные, из которых можно извлечь несколько металлов. Из комплексных руд иногда получают и рассеянные металлы. Руда является смесью различных минералов, и тот из них, из которого извлекают металл, называют рудным, а остальные пустой породой. Руды различаются в зависимости от содержащегося в них металла; они могут быть железными, медными, медно-никелевыми, полиметаллическими др.

По типу атомов, связанных с атомами металлов, их делят на окисленные, сульфидные, галогенидные и самородные. Окисленные руды – те, в которых получаемый металл входит в состав оксидов или кислородсодержащих солей: карбонатов, силикатов, сульфатов, фосфатов и т.д.

Например: MnO_2 , Fe_2O_3 , $FeO \cdot Fe_2O_3$, Cr_2O_3 .

Если оксид имеет амфотерный или кислотный характер, то металл может входить в состав аниона соединения, образующего минерал: хром в $Fe(CrO_2)_2$, титан в $FeTiO_3$ или $CaTiO_3$. Карбонатные руды ($MgCO_3$, $CaCO_3$, $ZnCO_3$, $(CuOH)_2CO_3$, $FeCO_3$) легко при нагревании разлагаются на оксиды, отщепляя CO_2 .

Сульфатные, фосфатные и боратные руды представляют собой чистые минералы активных металлов: гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, мирабилит или глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и т.д.

Очень широко распространены в земной коре силикатные руды, которые имеют сложную структуру. Они содержат минерал сподумен $LiAl(SiO_3)_2$, оливин Mg_2SiO_4 , берилл $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, ортоклаз $KAlSi_3O_8$ и др.

Они очень устойчивы, трудно поддаются химическим превращениям. Поэтому получение металлов из них связано с трудностями, получают лишь те металлы, которые не встречаются в других соединениях (например, бериллий). Цветные тяжелые металлы чаще образуют сульфидные руды (PbS , $CoAsS$, NiS , $CuFeS_2$, ZnS , VS_2), а активные легкие металлы встречаются в виде галогенидных минералов ($NaCl$, Na_3AlF_6 , KCl , $KCl \cdot NaCl$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, CaF_2). Металлы, отличающиеся химической пассивностью (Cu , Ag , Au , Pt , Hg) образуют самородные руды, представляющие собой горные породы с вкраплениями зерен металла или продукт разрушения пород в виде золотиносных песков.

В своих природных соединениях металлы находятся в окисленном

состоянии, поэтому основной процесс металлургии – процесс восстановления металлов: $Me^{+n} + ne^{-} = Me$.

Способы получения металлов

Существуют различные способы восстановления металлов, которые требуют значительной затраты энергии.

Для протекания восстановительного процесса необходимо использовать высокие температуры, либо проводить их в растворе.

Процессы, которые осуществляются при сильном нагревании, называются *пирометаллургическими*, а если они проводятся в растворах – гидрOMETаллургическими.

Химическое восстановление металлов

Окиси металлов могут быть восстановлены до металла нагреванием в атмосфере водорода. Чем меньше теплота образования окиси по сравнению с теплотой образования воды, тем равновесие процесса больше смещается вправо. Восстановление металла из оксидов происходит при различном температурном режиме. Например, Ag_2O восстанавливается водородом при комнатной температуре; Fe_2O_3 , CuO восстанавливается при температуре 200° - 400° , а MnO при температуре 2500° .

При восстановлении окисей водородом металла образуются в тонкодисперсном состоянии и являются очень реакционноспособными.

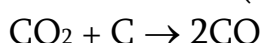
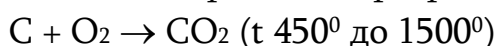
Восстановление углеродом

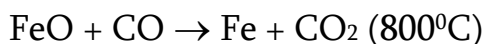
В качестве восстановителя в технике чаще используют углерод. (обычно в форме кокса, реже – древесного угля). Окислы тем легче восстанавливаются, чем ниже их теплоты образования.

Примером пирометаллургического производства металлов с использованием в качестве восстановителя углерода могут служить способы получения железа, кобальта, никеля, цинка, ванадия в виде сплава с железом – феррованадия, феррохрома, ферромарганца.

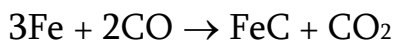
Самым значительным производством является доменный процесс – производство чугуна.

Основные процессы превращения железной руды (Fe_2O_3) в чугун:



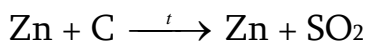
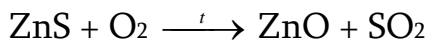


При t 1300°C образуется цементит,

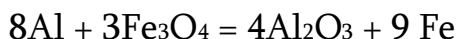


который остается в чугунах, доводя в нем содержание углерода до 5%.

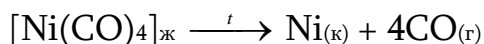
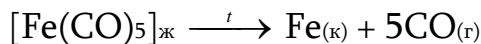
Для восстановления углеродом пригодны только оксиды. Чтобы восстановить металл из сульфидов сначала их подвергают окислительному прокаливанию, в результате которого они превращаются в оксиды:



К пирометаллургическим способам относится *металлотермия*, когда роль восстановителя играет активный металл, образование оксида или галогенида которого сопровождается большим тепловым эффектом. Соединение алюминия с кислородом сопровождается очень большим выделением теплоты. В связи с этим, при накаливании смеси оксида с порошком алюминия происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением свободного металла.



При этом температура достигает 3000°C . Аллюминотермия используется для сварки друг с другом металлических (стальных) частей. С помощью алюминия получают также хром (из Cr_2O_3), марганец (из Mn_2O_3) и т.д., т.е. те металлы у которых теплоты образования оксидов меньше теплоты образования оксида алюминия. Железо, кобальт, никель особой чистоты (менее 0,01% примесей) получают через их карбонилы, для чего исходные технические металлы обрабатывают при $150-200^\circ\text{C}$ под давлением монооксидом углерода. Образующиеся жидкие карбонилы затем разлагаются при более высокой температуре до металла.



Очистка в этом процессе основана на том, что сопутствующие примеси, если и образуют карбонилы, то с резко отличными от исходного вещества. Преимущество этого метода заключается в том, что большая летучесть названных карбониллов позволяет полностью отделить все примеси.

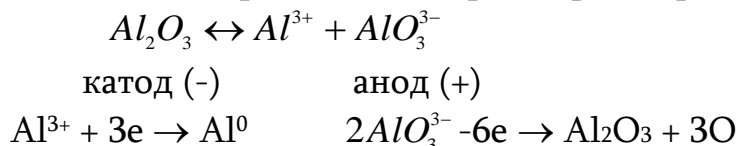
Получение металлов электролизом их соединений осуществляют как с помощью пирометаллургических, так и гидрометаллургических процессов.

Методами пирометаллургии получают очень активные металлы,

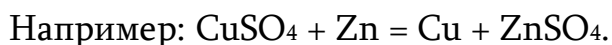
легко окисляемые кислородом воздуха и водой. Для этого соединения металла переводят в расплав, который подвергают электролизу. Для уменьшения затрат энергии обычно плавят соединение металла, добавляя к нему родственные вещества, так как смеси имеют более низкие температуры плавления, чем отдельные компоненты.

Например, литий получают электролизом расплава LiCl в смеси с KCl, натрий из NaCl в смеси с CaCl₂.

Алюминий получают из Al₂O₃ (t_{пл}=2050°C) расплавленном криолите Na₃AlF₆ при 900-950°C, после чего проводят электролиз раствора.



Гидроэлектрометаллургия применяется в производстве чистых металлов: медь – из CuSO₄, Zn из ZnSO₄ и т.д. К методам гидрометаллургии относится восстановление металла из растворов их солей другими более активными металлами:



Лекция 22

Сплавы. Твердые растворы. Интерметаллические соединения

Сплавы – это гомогенные смеси металлов в расплавленном состоянии и продукты их затвердевания, которые образуют твердые растворы. Однако, при затвердевании может происходить разделение на две или несколько твердых фаз. В первом случае сплав представляет собой скопление идентичных кристаллитов. Во втором случае различается несколько видов кристаллитов, которые могут быть чистыми металлами, твердыми растворами обоих металлов или интерметаллическими соединениями. Поэтому природа сплавов очень сложна и может быть очень разнообразной. Они могут состоять из твердых растворов или из соединений металлов между собой или из комбинации двух последних типов.

Твердые растворы называются так потому, что при их образовании в решетке одного вещества без изменения ее структуры располагаются атомы или ионы другого вещества.

Металл характеризуется повышенной склонностью растворять металлические и неметаллические простые вещества. Это объясняется

предельной нелокализованностью металлической связи. Из-за дефицита электронов, валентная зона металлического кристалла может принимать некоторое число добавочных электронов, не вызывая изменения структуры и металлических признаков кристалла.

Прибавление электронов сверхдопустимого приводит к энергетической неустойчивости данного типа кристаллической структуры металла – растворителя и к возникновению структуры нового типа.

Образованию твердых растворов, способствует близость химических свойств, атомных радиусов и типов кристаллической структуры сходных веществ.

Кристаллическая решетка твердого раствора образована частицами двух или более веществ, которые относительно друг друга размещены неупорядоченно. Различают твердые растворы *замещения* и твердые растворы *внедрения*. Условием образования компонентами твердых растворов замещения является однотипность кристаллической решетки и близость размерности частиц компонентов. Например, никель не образует твердых растворов с Са и К, которые резко отличаются от никеля размерами атомов и по свойствам ($r_{Ni}=1,23 \text{ \AA}$, $r_{Ca}=1,97 \text{ \AA}$, $r_{K}=2,3 \text{ \AA}$). С атомами Со, Fe, Mn никель образует твердые растворы, так как они близки по химическим свойствам и размерам атомов ($r_{Co}=1,25 \text{ \AA}$, $r_{Fe}=1,26 \text{ \AA}$, $r_{Mn}=1,30 \text{ \AA}$)

Твердые растворы *внедрения* образуются путем проникновения меньших по размеру частиц в междоузлия кристаллической решетки, образованной частицами более крупными. Твердые растворы замещения встречаются чаще, чем твердые растворы внедрения, которые образуются при включении в металлическую решетку атомов неметаллов с небольшими радиусами, таких как С, N, H. Способность металлов растворять металлические и неметаллические простые вещества объясняется способностью предельной нелокализованности металлической связи.

Валентная зона металлического кристалла из-за дефицита электронов принимает некоторое число добавочных электронов, не вызывая изменения структуры и металлических признаков кристалла.

Физико-химической основой создания сплавов, являются диаграмма *состав – свойство* и диаграмма состояния соответствующих систем, позволяющие определять свойства сплавов в условиях их термической обработки.

Сплавы в кристаллическом состоянии представляют собой поликристаллические тела, состоящие из большого числа мелких,

различно ориентированных по отношению друг к другу кристаллов, называемых кристаллолитами или зернами. Фазы кристаллических сплавов представляют собой твердые растворы или химические соединения двух или более металлов (металлические соединения, интерметаллиды).

Рассмотрим диаграммы смеси двух металлов, *полностью растворимых* друг в друге, как *в жидком, так и* в твердом состоянии.

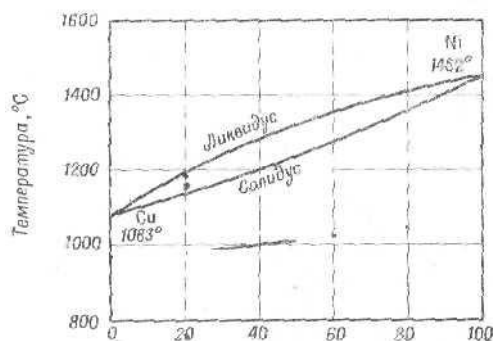


Рис. 1. Металлы, образующие непрерывные ряды твердых растворов Ni+Cu

На рис.1. приведена диаграмма состояния системы *медь-никель*. Верхняя кривая (ликвидус) показывает температуры, при которых из жидких смесей Cu + Ni начинают выделяться кристаллы. Так, в расплавленной смеси 20% Ni и 80% Cu первые кристаллы образуются при охлаждении до температуры, соответствующей точки ликвидуса -1200°. Соответствующая точка (расположенная на той горизонтали) солидуса показывает состав выделившихся кристаллов, который приблизительно равен 35% Ni и 65% Cu. Такой состав имеют лишь кристаллы, образовавшиеся в первый момент, так как вследствие их образования в расплаве становится меньше никеля, поэтому температура все больше понижается и образуются твердые растворы, объединенные никелем. При резком охлаждении равновесие не успевает установиться и твердые растворы имеют состав, близкий к составу жидкости.

Рассмотрим пример, когда металлы в жидком состоянии растворяются в любых отношениях, но полностью не растворимы в твердом состоянии. На кривой солидуса подобной системы сплавов, например Sb + Pb (рис.2) появляется резкий минимум.

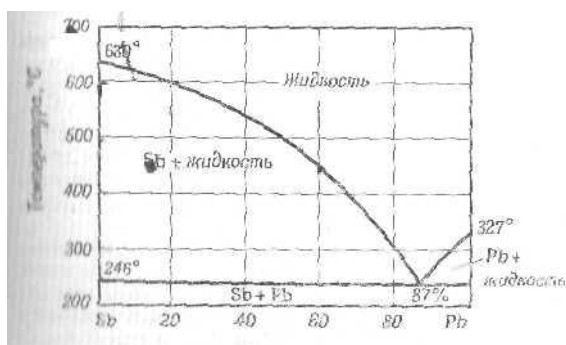


Рис.2. Металлы, нерастворимые в твердом состоянии, с эвтектикой.
Система Sb+Pb

Жидкую смесь Sb + Pb, соответствующую любой точке диаграммы, например смесь Sb + Pb в соотношении 1:1, при 600° можно рассматривать как ненасыщенный раствор Sb в Pb. При постепенном охлаждении (по вертикали) обнаруживается выделение кристаллов при достижении кривой плавкости примерно около 480°. При этой температуре раствор становится насыщенным сурьмой. Кристаллы выделяющейся твердой фазы представляют собой чистую сурьму. Благодаря этому, состав жидкого раствора изменяется и соответствует некоторым точкам, расположенным правее на кривой плавкости. Одновременно уменьшается температура затвердения. При дальнейшем охлаждении выделяется все большее количество Sb до этого момента, когда жидкость будет иметь состав 13% Sb и 87% Pb. Раствор такого состава насыщен как Sb, так и Pb и поэтому полностью затвердевает. Температура 246°, при которой происходит затвердевание, или *эвтектическая* точка, является самой низкой температурой, при которой еще может существовать какая либо жидкая смесь Sb + Pb. Твердая смесь, содержащая 13% Sb и 87% Pb и кристаллизующаяся в эвтектической точке, представляет собой механическую смесь этих двух металлов. В этой эвтектической смеси (или эвтектике) – когда обе твердые фазы Sb и Pb находятся в равновесие с жидкостью. Смесь равных частей Sb и Pb, рассмотренная выше, при затвердевании образуют сплав, в котором различаются отдельные кристаллы чистой Sb, которые выделяются первыми, окруженные застывающей позже эвтектикой. Если первичная жидкая смесь содержит больше свинца по сравнению с количеством, соответствующим эвтектике, то полученный сплав состоит из первичных кристаллов свинца, вкрапленных в массу эвтектики, кристаллизующийся в последний момент.

Диаграмма состояния для сплавов с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии

В сплавах этого типа, образуемых компонентами могут существовать жидкая фаза и два твердых раствора: раствор компонента α и γ и раствор компонента γ и α . В простейшем случае эти два твердых раствора образуют эвтектику.

К такому типу принадлежит система Pb-Sn.

Сплав олово – свинец

При медленном охлаждении расплава, состоящего из олова и свинца в случае, если он содержит избыток Sn, вначале кристаллизуется олово, а если в нем избыток свинца, то кристаллизуется свинец, благодаря чему сплав все более обогащается вторым компонентом. Одновременно понижается температура затвердевания; температура плавления и затвердевания олова (232°) понижается из растворенного в сплаве свинца, а температура затвердевания свинца (327°) – из-за растворенного олова, причем это понижение тем больше, чем больше содержание в сплаве растворенного второго компонента (это происходит и в обычных растворах). На рис.3 приведена зависимость температуры плавления и соответственно затвердевания от состава сплава.

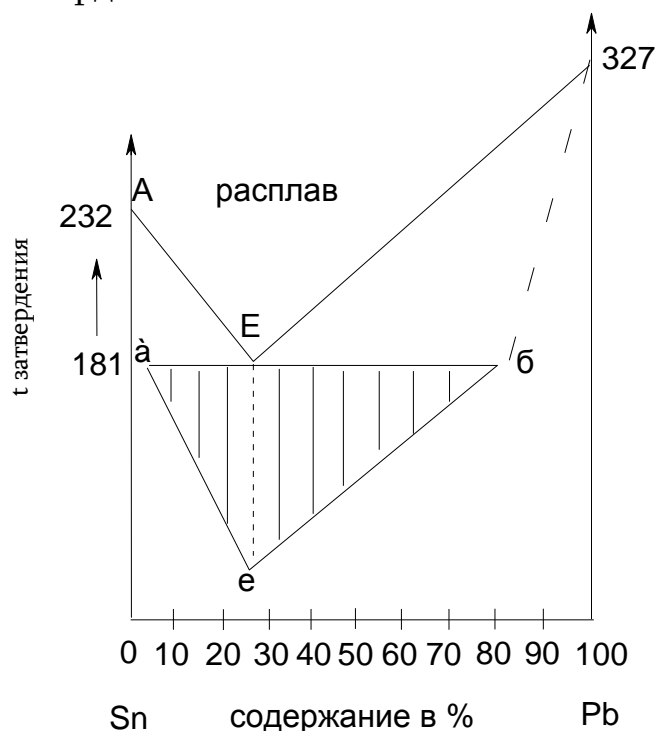


Рис. 3. Диаграмма плавкости сплавов Sn и Pb

На оси абсцисс нанесен состав в %, а соответствующие им температуры затвердевания – на ось ординат. Обе кривые пересекаются в определенной точке, отвечающей содержанию Pb 24,4%, а 75,6% Sn и температуре плавления 181° . Эта точка называется эвтектической точкой. Сплав, соответствующий составу эвтектической точки обладает из всех возможных сплавов между Sn и Pb наиболее низкой температурой плавления и затвердевания. Его называют эвтектическим сплавом (эвтектикой), а его температуру плавления – эвтектической температурой. Эвтектический сплав затвердевает как одно целое, не изменяя своего

состава.

Рассмотрим систему Ag-Cu

Из диаграммы состояния (рис.3) видно, что образование твердых растворов происходит при малых концентрациях Ag и Cu и Cu и Ag, вследствие чего на диаграмме появляются кривые ликвидуса и солидуса.

При концентрациях, соответствующих середине диаграммы, металлы нерастворимы (разрыв непрерывности в растворимости). Здесь наблюдается эвтектика при $t\ 779^{\circ}$ и составе 72% Ag и 28% Cu. Однако в отличие от системы Sb-Pb обе фазы, составляющие эвтектику, представляют собой не чистые металлы Ag и Cu, а твердые растворы небольшого количества Cu в большом количестве Ag, и наоборот. Состав твердых растворов изменяется с температурой. При охлаждении металлы выделяются частично (левая часть диаграммы) или полностью (правая часть диаграммы). Из диаграммы видно, что при температуре ниже 400° из твердого раствора выделяются чистая медь.

Склонность к образованию твердых растворов присуща к химически родственными металлам. К их числу относятся как металлы, входящие в одну и ту же группу или подгруппу периодической системы (например, K + Rb, Au + Ag, Cu + Au, Mo + W, Ni + Pd, As + Sb), так и металлы ближайших подгрупп (Au + Mn, Au + Ni, Au + Pt, Cu + Ni, Cu + Pd, Fe + Mn, Fe + Ni, Fe + V и др.).

Наоборот, склонность к образованию твердых растворов между металлами, сильно отличающимися друг от друга по своей электроотрицательности, - металлами групп А и металлами групп В - ограничена (таблица 1).

Таблица 1

Li	Be											(B)	(C)		
Na	Mg											Al	Si		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rb	Pd	Ag	Xd	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
-	Ra	Ac	Th	Pa	U										
A ¹		A ²										B ¹		B ²	

Однако, эти металлы могут образовывать интерметаллические соединения. Если расположить металлы в порядке усиления их химического взаимодействия друг с другом, то получится следующий ряд:

1. металлы не взаимодействуют друг с другом ни в жидком, ни в твердом состоянии;
2. металлы смешиваются в жидком состоянии, а в твердом состоянии образуют эвтектику;
3. металлы образуют друг с другом жидкие и твердые растворы любого состава;
4. металлы образуют между собой одно или несколько металлических соединений.

Более удаленные друг от друга в периодической таблице металлы сплавляются, образуя интерметаллические соединения. По своим физическим свойствам и решетке сплав отличается от входящих в его состав металлов тем сильнее, чем больше разность электроотрицательностей между этими металлами. Различают разные типы интерметаллических соединений.

К I типу интерметаллических соединений можно отнести сплавы между металлами B² и металлами групп A¹ и A². Они отвечают обычным валентностям элементов (Mg₂Ge, Mg₃As₂, MgSe). Эти соединения кристаллизуются в ионных решетках. Низкая электропроводность указывает на то, что решетки таких соединений являются промежуточными между металлическими и ионными. В случае, когда прибавление электронов сверх допустимого, может привести к энергетической неустойчивости кристаллической структуры металла – растворителя и к возникновению структуры нового типа; происходит превращение твердого раствора в металлическое соединение. Сплавы групп A², B² (CuSn, CrSb, CrTe, MnAs, MnSb и т.д.) имеют простые стехиометрические формулы. Соответствующие им решетки можно рассматривать как промежуточные между атомами и металлическими решетками.

Интерес представляют сплавы между истинными металлами, принадлежащими группам A² и B¹. В зависимости от соотношения металлов сплавы могут образовывать характерных решеток, которые появляются на диаграмме состояния как *промежуточные* фазы, которые не всегда устойчивы при комнатной температуре.

Представляем формулы некоторых интерметаллических соединений: CuBe, CuZn, Cu₅Sn, Ag₃Al, Au₃Al, Cu₅Si, CuZn₃, Cu₃Sn, Ni₅Cd₂₁. Эти формулы свидетельствуют о том, что соответствующие элементы не проявляют своих обычных валентностей, свойственных им в химических соединениях. Соотношение между числами атомов обоих видов непостоянно. (Например: Cu₈Zn₅, Cu₅Zn₆ в β-фазе латуни, которая при 800°

устойчива в пределах 39% Zn-61% Cu и 55%Zn-45%Cu. Промежуточные фазы не являются химическими соединениями в обычном смысле этого слова. Они представляют только область ограниченной взаимной растворимости двух металлов.

Решетки промежуточных фаз отличаются от решеток, входящих в их состав чистых металлов, что указывает на химическое сродство между этими металлами. Это сродство обусловлено определенным соотношением между общим числом атомов в решетке и общим числом электронов, которые участвуют в образовании связей между атомами. Однако, это соотношение не является строго определенным, оно может изменяться в достаточно широких пределах.

Металлические соединения имеют сложную кристаллическую структуру, отличающуюся от структуры исходных металлов. Они могут отличаться по электроотрицательности, по твердости, температуре плавления в сравнении с исходными компонентами. Эти различия можно объяснить тем, что металлические соединения – это соединения со смешанной межатомной связью (металлической, ковалентной и ионной).

Жаропрочные и коррозионностойкие сплавы. Специальные стали

Современная энергетика, космонавтика, реактивная авиация и другие области техники требуют материалы, способные работать в условиях высоких температур, обладающие повышенной механической прочностью, а также коррозионной устойчивостью в агрессивных средах. Для указанных целей используют сплавы различных материалов, так как чистые металлы в большинстве случаев пригодны в качестве конструкционных материалов, так как в большинстве случаев недостаточны прочны и тверды.

По характеру металла – основы различают черные сплавы (основа – железо), цветные сплавы (основа – цветные металлы), сплавы редких металлов, сплавы радиоактивных металлов. По числу компонентов наиболее распространены сплавы на основе железа (сталь, чугун, специальные стали). Для придания железу или обычной стали особых свойств (высокой механической прочности, стойкости к коррозии и других ценных качеств) в основной материал вводят легирующие добавки, которыми являются Cr, W, V, Ni, Si, Mo, Co, Mn, Ti, Nb, Zr, Ta, Cu, Al, B, N.

Введенные в основной металл добавки могут образовывать с железом либо твердые растворы, либо металлические соединения. Cr, Ni, Mn, W, Mo, V, Co, Ti, Nb, Zr образуют твердые растворы замещения с железом,

причем только Ni, Co, V, Cr при высокой температуре обладают неограниченной растворимостью. При медленном охлаждении указанные элементы образуют с железом ряд химических соединений FeNi₃, FeCo, FeCr, FeV.

Каждая легирующая добавка определенным образом влияет на форму кристаллов, получающихся при отвердевании и охлаждении после нагревания (закалки); образовавшаяся мелкокристаллическая делает металл более прочным.

Легирующие элементы связывают вредные примеси, ухудшающие свойства металла, а также в некоторых случаях образуют защитные пленки на поверхности железа (стали), предохраняющие металл от коррозии.

Сталь, способная выдерживать длительные нагревы при высоких температурах без значительного окисления, называется жаростойкой. Стали с такими свойствами получают введением легирующих добавок Cr, Al, Si, Ni.

Образование окалины при высоких температурах, является результатом воздействия кислорода и других газов на поверхность металла, поэтому жаростойкость - есть сопротивление металла газовой коррозии.

Наличие в стали Mo, W, V ухудшает ее жаростойкость, так как образующиеся при высоких температурах оксиды MoO₃, WO₃, V₂O₅ образуют легкоплавкие эвтектические сплавы с Cr₂O₃ и другими оксидами, испаряющимися при сравнительно низких температурах (ниже 1000⁰C). Возникающие в пленках пустоты облегчают диффузию кислорода к металлу, увеличивая скорость коррозии. Различают низколегированные стали, содержащие до 2,5% легирующих элементов, среднелегированные - от 2,5 до 10% легирующих добавок. Стали, содержащие 13% хрома и более являются нержавеющей. Большое значение для современной техники имеют не только жаростойкие, но и жаропрочные стали, т.е. стали, обладающие значительным сопротивлением пластической деформации и разрушению при высоких температурах.

Жаропрочность является одним из важнейших свойств, определяющих эксплуатационные качества материалов в реактивной и ракетной технике.

Введение легирующих элементов в больших количествах, увеличивая жаростойкость, не делает ее прочной. Поэтому для сравнительно невысоких температур (300-350⁰C) наиболее пригодны низколегированные стали, содержащие Cr, Ni, Mo.

Сплавы железа, содержащие высокие концентрации никеля, обладают особыми свойствами. Например, инвар (36% Ni) обладает очень

незначительным коэффициентом расширения и используется в радиотехнике. Сплав платины (48% Ni и 52% Fe) с таким же коэффициентом термического расширения, как у стекла, используемый для электровыводов в стеклянные приборы вместо дорогостоящей платины.

Жаропрочные и жаростойкие сплавы типа нихром (80% Ni + 20% Cr) с высоким удельным сопротивлением и устойчивостью против газовой коррозии до 1100°C, используются для изготовления нагревательных элементов различного назначения. Высокой жаропрочностью и жаростойкостью при 800-1000°C обладают сплавы на основе кобальта. Например: сплав виталиум (75% Co, 13% Si, 7% Cr, 3% Mn), используемый как литейный сплав.

Литейные твердые сплавы – стеллиты – с содержанием кобальта от 45 до 60%, легированные значительными количествами вольфрама и хрома, идут для изготовления режущих инструментов.

Стали, содержащие большие количества кремния, являются кислотоупорными, так как кремний в присутствии окислителей легко образует защитную пленку SiO₂, предохраняющую металл от дальнейшего взаимодействия с кислой средой.

Наиболее коррозионноустойчивыми являются сплавы, имеющие структуру однородных твердых растворов. В таких сплавах, вследствие отсутствия неоднородных участков, обладающих различной химической активностью, не могут развиваться электрохимические процессы. Такими являются медные сплавы: латунь, содержащий до 50% цинка (простые латуни), а также небольшие количества Sn, Al, Ni, Si, Mn (специальные латуни). Они коррозионно устойчивы в атмосферных условиях, а специальные латуни устойчивы и против морской воды.

Бронзами называют не только сплавы меди, но и все медные сплавы, за исключением латуней и сплавов с большим содержанием никеля. Их называют по главному (после меди) компоненту сплава (алюминиевыми, бериллиевыми, марганцовистыми). В бронзах содержится не более 10% основного легирующего компонента.

Из других специальных сталей следует отметить магнитные сплавы, идущие на изготовление мощных постоянных магнитов. Эти сплавы на основе железа содержат также никель, кобальт и алюминий и обладают высокими магнитными свойствами.

Известны сверхтвердые сплавы, которые при добавлении легирующих элементов наряду с твердыми растворами, содержат карбиды этих элементов, обладающих повышенной твердостью. Так, инструментальные стали, применяющиеся при обработки металлов,

являются сложнолегированными содержащими в качестве легирующих элементов Cr, W, V. Они в быстрорежущей стали находятся только в виде карбидов.

Сверхтвердые сплавы – победит, видиа и другие, состоят в основном из карбидов тугоплавких металлов – W, Ti, Ta, а также, в меньшем количестве, карбидов V, Mo, Cr. Все эти карбиды цементируются кобальтом.

Лекция 23

Коррозия металлов и методы защиты

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов под влиянием окружающей среды, сопровождающийся изменением их физико-химических свойств. В результате коррозии многие ценные свойства металлов ухудшаются: уменьшается прочность и пластичность, возрастает трение между движущимися деталями машин, нарушаются размеры деталей и т. д.

По характеру разрушения металлов различают равномерную и местную коррозию. Поверхность металла при коррозии может меняться по разному. Сплошное коррозионное разрушение наблюдается в том случае, когда продукты процесса покрывают всю поверхность. Слой образовавшихся веществ может равномерно покрывать верхний слой металла.

Местное коррозионное разрушение характеризуется поражением отдельных участков поверхностей металлов. При этом различают коррозию пятнами, когда диаметр больше, чем глубина проникновения; язвенную – примерно одинаковые диаметр и глубина проникновения; межкристаллитную, когда разрушение происходит по границам кристаллических зерен. Механические напряжения и вибрация сильно влияют на процессы коррозии. Они вызывают коррозионное растрескивание.

Местная коррозия более опасная, чем сплошная, так как из строя выходит ценная конструкция или даже целое сооружение, могут насквозь проржаветь трубопровод, обшивка морского судна, химическое оборудование.

По механизму коррозионного процесса различают:

1. Химическая коррозия, которая обусловлена взаимодействием металлов с другими газами или жидкостями, не проводящими электрический ток.

Существуют следующие разновидности этой коррозии:

- 1) газовая (SO_2 , CO_2 , оксиды азота, H_2S и т. п.);
- 2) атмосферная (разновидность газовой, но основную роль играют кислород и пары воды);
- 3) коррозия в неэлектролитах (масла, нефть, нефтепродукты и т. д.).

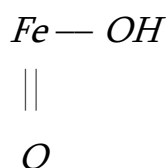
Во всех перечисленных случаях образуются химические продукты взаимодействия, которые чаще всего остаются на металлической поверхности.

Коррозия металлов чаще всего сводится к их окислению и превращению в оксиды.

Например: коррозия железа может происходить по схеме:



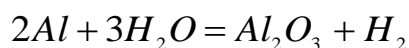
или



ржавчина

Ржавеет только железо. При 250-300°C появляется на поверхности железа видимая пленка, при 600°C и выше поверхность металла покрывается слоем окалина, состоящей из оксидов железа различной степени окисления FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . Окалина не защищает металл от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые не могут препятствовать проникновению кислорода к металлу. При нагревании выше 800°C скорость окисления его очень возрастает. Образующаяся пленка препятствует диффузии окислителя к чистому металлу и тем самым замедляет, а иногда и прекращает дальнейшую коррозию металла.

Алюминий в сухом воздухе быстро покрывается тонкой, но плотной пленкой оксида, после чего окисление практически прекращается



Продукты реакции образуются именно на тех участках металлической поверхности, которые вступили в реакцию.

Образующиеся на металле оксидные пленки часто препятствуют дальнейшему окислению. В этом случае образуется так называемая защитная пленка, которая препятствует проникновению к металлу, как газов, так и жидкостей.

Для того чтобы обладать защитными свойствами, пленка должна быть сплошной. Это возможно, если объем оксида металла больше объема самого металла, пошедшего на образование этого оксида, т. е. если $\frac{V \text{ оксида}}{V \text{ металла}} > 1$. Для щелочных и щелочноземельных металлов это условие

не соблюдается. У них $\frac{V \text{ оксида}}{V \text{ металла}} < 1$, такие пленки защитными не являются и щелочные металлы, ввиду своей химической активности принадлежат к числу коррозионно-нестойких.

На алюминии и хrome образуются защитные пленки, благодаря чему металлы в атмосферных условиях коррозионно-стойки, несмотря на их химическую активность.

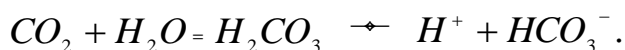
Если металлы, покрытые оксидной пленкой корродируют, это означает, что имеет место диффузия атомов кислорода сквозь пленку к металлу и атомов металла в обратном направлении. Диффузия металлов и кислорода в слое твердого защитного оксида может осуществляться по одному из двух возможных механизмов: а) движение ионов в междоузельном пространстве кристаллической решетки; б) движение ионов по пустым узлам решетки.

Эти механизмы имеют место при расчете защитных пленок: первый – при образовании пленок ZnO , CdO , BeO , Al_2O_3 и других, второй – при образовании пленок с пустыми катионными и анионными узлами в кристаллической решетке. (Cu_2O , FeO , NiO , CoO).

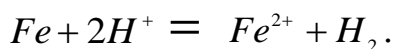
Диффузия катионов в защитной пленке сопровождается одновременным перемещением в том же направлении эквивалентного числа электронов в междоузлиях при первом механизме и по «электронным дефектам» (катионы с более высокой валентностью) при втором механизме. При повышенных температурах окисление металлов в

воздухе происходит более интенсивно, так как диффузия через слой оксида протекает с большей скоростью.

Основные коррозионные агенты – оксид серы (SO_2) оксиды азота, углерода, галогены, сероводород, реагируя с парами воды, создают кислую среду:

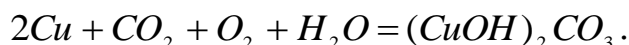


Катионы H^+ превращают атомы поверхностного слоя в растворимые катионы



Агрессивные действия оксидов сильнее даже, чем кислород.

Когда металл соприкасается с газами, то на его поверхности образуются, различные соединения: соли угольной кислоты, сернистые соединения, хлориды и др. Например:



Чистые металлы практически почти не подвергаются коррозии.

Электрохимическая коррозия металлов

Она возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. Коррозионное разрушение связано с возникновением разности потенциалов и переходом электронов от одного металла к другому или от атомов к ионам.

В этом случае процесс коррозии является анодным растворением металла под влиянием катодного восстановления окислителя. Наиболее распространенными окислителями в коррозионном процессе служат ионы водорода и молекулы кислорода.

Т. о. электрохимическая коррозия – это разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе

электрического тока.

В атмосферных условиях роль электролита играет водная пленка на поверхности металла, в которой часто растворены электропроводящие примеси. Electroдами являются сам металл и содержащиеся в нем примеси.

Механизм электрохимической коррозии связан с образованием гальванической пары при контакте двух металлов различной активности, контакте металла и сплавов во влажной атмосфере и водных растворах.

Рассмотрим в качестве примера коррозию железа в контакте с медью в растворе соляной кислоты.

При таком контакте возникает гальванический элемент

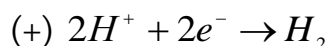
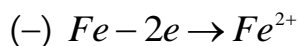


В гальваническом элементе отрицательный полюс (анод) – электрод с меньшей величиной электродного потенциала (ε_1^0), положительный полюс (катод) – электрод со сравнительно более высокой алгебраической величиной потенциала (ε_2^0).

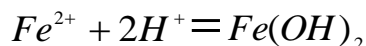
Поток электронов при работе гальванического элемента направлен от отрицательного электрода (более активного металла) к положительному.

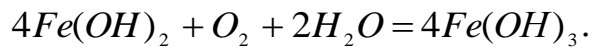
Следовательно, при контакте двух металлов окислению подвергается более активный металл, обладающий меньшим значением потенциала.

В нашем примере более активным является железо, которое посылает электроны атомам меди и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , ионы водорода H^+ разряжаются (восстанавливаются) на меди;

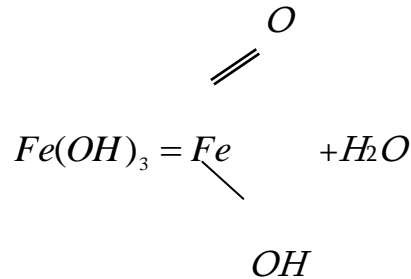


Ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+}





Последний частично отщепляет воду



и примерно отвечает составу бурой ржавчины.

Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металла, катодами – загрязнения, примеси и вообще участки металла, имеющие положительный потенциал. На катодах выделяется водород, аноды растворяются. Вместо разряда ионов водорода на катоде может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:



Это так называемая кислородная деполяризация катода.

Какой процесс будет протекать – это зависит от условий: в кислой среде обычно выделяется водород, в нейтральной проходит кислородная деполяризация катода (при коррозии стали, железа) и водород не выделяется.

Рассмотрим схему коррозии железа, покрытого цинком во влажном воздухе при нарушении целостности покрытия.

В образовавшемся микрогальваническом элементе цинк будет являться анодом, а железо – катодом. Поэтому при наличии повреждений в цинковом слое он сам будет подвергаться разрушению, а железо сохраняется.

Если условия эксплуатации предполагают механические воздействия, смену жидкой и газообразной фазы, резкие температурные колебания, то железные изделия лучше защищают цинком.

Т. о. при электрохимической коррозии (как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования микрогальванических элементов на поверхности одного материала) поток электронов будет направлен от более активного к менее активному металлу (проводнику) и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. Сильно возрастает коррозия с ростом температуры.

Подземная коррозия

Под землей коррозия может развиваться или под влиянием веществ, растворенных в почве (почвенная коррозия) или под действием блуждающих токов. Разрушению подвергаются подземные газо-, водо- и нефтетрубопроводы, металлические конструкции. Металл в этих условиях соприкасается с влагой грунта, содержащей растворенный воздух. В зависимости от состава грунтовых вод, а также от структур и минералогического состава грунта, скорость почвенной коррозии может быть различной.

Коррозия блуждающими токами

Электрические токи в земле, ответвляющиеся от рельсов трамвая, метро, троллейбусов, электрифицированных железных дорог, работающих на постоянном токе, сварных агрегатов, называются блуждающими. Та часть металлического подземного сооружения, из которого постоянный ток выходит в землю, является анодом. При прохождении тока во влажной земле происходит электролиз, и на аноде выделяется кислород, который окисляет и разъедает металл.

Участок подземного металлического сооружения, куда приходят блуждающие токи называется катодной зоной. В ней потенциал металлического сооружения относительно земли отрицателен, и сооружение не подвергается электрокоррозии. Разрушающему действию

электрокоррозии подвергается анодная зона, то есть тот участок металлической конструкции, откуда выходит попавший в нее электрический ток. Переменный ток вызывает значительно меньшую коррозию, чем постоянный.

Основными средствами борьбы с коррозией блуждающими токами является электрические методы защиты: катодная защита и защита протекторами.

Методы защиты от коррозии

Коррозия металлов наносит большой ущерб народному хозяйству. В виду больших потерь металла, происходящих в результате коррозии металлических изделий, принимаются различные методы для ослабления и устранения коррозии.

Антикоррозионное легирование металла

Для защиты металлов от наиболее распространенного и вредного вида химической коррозии – газовой коррозии – используют жаростойкое легирование, т. е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость.

Поверхностное легирование заключается в нанесении на защищаемую поверхность тонкого слоя металла из газообразной фазы вакуумным или плазменным напылением с последующей термообработкой. Примером является алитирование (*Al*), хромирование (*Cr*), силицирование (*Si*), металлов. При этом для образования защитных пленок применяют пассивные (*Cu, Ag, An*) или стойкие к коррозии из-за образования на их поверхности плотной пленки оксида (*Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni*).

Плакирование – это нанесение поверхностного слоя в процессе совместного проката листов защищаемого (сталь, дюралюминий) и защищающего (нержавсталь, алюминий) металла. Толстый лист защищаемого металла помещают между двумя такими листами защищаемого металла и подвергают совместной прокатке при соответствующих условиях. При этом все три листа свертываются между собой и полученный трехслойный лист доводят до нужной толщины последующей прокаткой. Методом плакирования алюминия высшей

чистоты защищают алюминиевые сплавы от коррозии; чистый алюминий более коррозионно устойчив, чем большинство алюминиевых сплавов. Нанесение металлических покрытий производится также методом окунания, когда изделие погружают в расплав металла, температура которого должна быть значительно ниже температуры плавления самого изделия. Так получают оцинкованное и луженое (покрытое оловом) железо.

Оксидирование металлов заключается в создании на поверхности плотных пленок их оксидов, что осуществляется либо химическим, либо электрохимическим путем. В первом случае очищенную от продуктов коррозии и обезжиренную деталь погружают на определенное время в раствор окислителей, который вызывает пассивацию металла. Например, воронение стали, для чего стальной предмет можно выдержать до 90 мин в смешанном растворе $NaNO_3$, (50 г/л), $NaNO_2$ (200 г/л) и $NaOH$ (800 г/л) при $140^\circ C$.

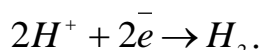
Во втором случае обрабатываемый металл помещают в окислительный раствор и для интенсификации его окисления подключают к положительному полюсу источника постоянного тока, делая его анодом. Так получают оксидированный (анодированный) алюминий.

Неметаллические (неорганические) покрытия

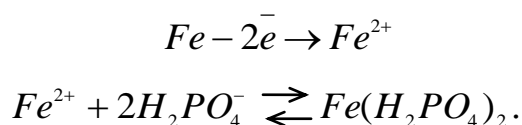
Фосфатирование железа и стали

Фосфатирование железа и стали применяются для защиты от атмосферной коррозии. Детали из железа и стали обрабатываются раствором Мажеф, т. е. смесью дигидрофосфатов $Mn(H_2PO_4)_2$ и $Fe(H_2PO_4)_2$ при $t \approx 96^\circ C$. На деталях образуется мелкокристаллическое покрытие из нерастворимых в воде фосфатов железа и марганца $Fe_3(PO_4)_2$ и $Mn_3(PO_4)_2$, содержащих связанную воду.

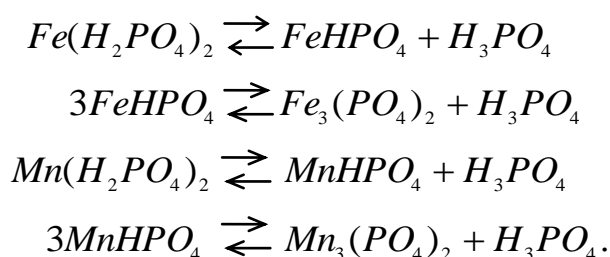
Фосфатные пленки пористые и их назначение – увеличение адгезии (прилипания) к поверхности металла слоев смазки, краски или лака. На катодных участках фосфатируемой поверхности (участки, покрытые оксидной пленкой) разряжаются ионы водорода



Одновременно на анодных участках той же поверхности происходит растворение железа



В растворе, вблизи фосфатируемой поверхности, устанавливаются химические равновесия:



Фосфаты $Fe_3(PO_4)_2$ и $Mn_3(PO_4)_2$ находятся только в коллоидном состоянии и образуют коллоидный раствор с положительно заряженными коллоидными частицами. Это различие в знаке зарядов обуславливает притяжение к поверхности фосфатируемого железа коллоидных частиц, расположенных в непосредственной близости от нее, и осаждение их на поверхности металла. Тонкий пористый слой фосфатов железа уплотняется. Фосфат железа является хорошим грунтом для масляных красок.

Для защитного покрытия металлов используются разнообразные органические материалы: смазочные масла, лаки (растворы полимеров в летучих растворителях), краски.

Металлические покрытия

По характеру защитного действия против коррозии различают анодные и катодные покрытия. К анодным относятся такие покрытия, в которых покрываемый металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом, чем защищенный, т. е. стоит выше него в ряду напряжений, например, оцинкованное железо.

К катодным, относятся покрытия с противоположным

соотношением в свойствах металлов, например, железо луженое или покрытое медью.

Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими двумя видами покрытий не возникает. При нарушении целостности покрытия создаются совершенно различные условия, которые рассматривались выше.

В промышленности часто используют так называемую протекторную защиту, пригодную в тех случаях, когда защищаемая конструкция (корпус судна, подземный трубопровод) находится в среде электролита (морская, почвенная вода). Для осуществления протекторной защиты используют специальный анод – протектор (например, старые железные детали, магниевые сплавы и т. д.) с более электроотрицательным потенциалом, чем потенциал защищаемой конструкции.

Растворение металла за счет ионизации и передачи электронов более положительным участкам гальванической пары подсказывает и метод борьбы с коррозией. Если повышать количество электронов на металле, придавая ему отрицательный заряд, то этот заряд, оттягивая ионы металла из раствора, тем самым задерживает коррозию.

Чтобы защитить металл, например, от почвенной коррозии, надо соединить защищаемый металл проводником с другим металлом, более электроотрицательным, например, соединить железную конструкцию с куском цинка, более отрицательного металла, чем железо. Тогда цинк будет растворяться и, посылая электроны на железо, задержит коррозию железа. Этот метод получил название протекторного метода.

Снижение коррозионной активности среды

Кислотную коррозию можно значительно ослабить, если в коррозионную среду ввести ингибиторы (замедлители). К числу ингибиторов относятся вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений (альдегидам, гетероциклическим соединениям белкам и др.).

Введением ингибитора в кислоту, теряется агрессивность по отношению к металлу. Происходит это вследствие того, что ингибиторы адсорбируются на поверхности металла, образуя тонкие пленки. При этом

они выводят из строя коррозионные микропары, препятствуя катодному или анодному процессу или обоим вместе. Например, сульфат цинка является катодным ингибитором и подавляет процессы на катодных участках поверхности стали (выделение водорода), а фосфат натрия является анодным ингибитором коррозии и подавляет процесс на анодных участках поверхности стали (переход железа в ионное состояние). Чаще всего из неорганических соединений в качестве ингибиторов коррозии металлов в водных средах применяются хроматы и нитриты, играющие роль пассиваторов. Железо не подвергается коррозии в воде, содержащей хроматы или нитриты, за счет образования на его поверхности невидимой пассивирующей пленки. Главными компонентами этой пленки являются Fe_3O_4 или Fe_2O_3 .

Диффузионные покрытия. Покрытия, наносимые распылением

Кроме гальванических покрытий металлические покрытия могут наноситься на металлические детали следующими методами:

1. Нанесение покрытия погружением в расплавленный металл (например, оловянные, цинковые или свинцовые покрытия на стальных деталях).

2. Нанесение покрытия нагреванием в порошке металла. Для этого порошок металла покрытия смешивается обычно с его оксидом для предупреждения спекания частиц металла друг с другом (например, цинк или алюминий на мелкие детали из стали).

3. Нанесение покрытия с использованием паров различных соединений металлов. Хромирование стали, например, в парах хлорида хрома $CrCl_2$, приводит к образованию на поверхности стали железо-хромового сплава.

4. Нанесение покрытий распылением. Для нанесения покрытия применяют катодное распыление в вакууме ($\sim 0,1$ мм, рт. ст.) при напряжении около 2000 в постоянного тока. Распыление расплавленного металла с помощью специального аппарата (пистолета), направляющего струю мельчайших капелек расплавленного металла на покрываемую поверхность. Покрытие пористое, поэтому является хорошим грунтом для нанесения лака или краски, проникающих в поры покрытия. Обычно распылением наносится цинк и алюминий.

Лекция 24

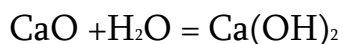
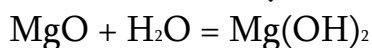
Магний, кальций

К металлам главной подгруппы II группы относятся: бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra), из которых кальций, стронций и барий имеют близкие свойства и объединяются под названием щелочноземельных металлов, так как оксиды их, именовавшиеся раньше щелочными землями, обладают сильно основными свойствами и при взаимодействии с водой образуют сильные основания.

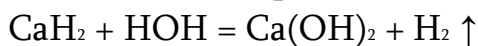
Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном уровне по два электрона (s^2) с противоположными спинами. При затрате необходимой энергии один из электронов s -состояния переходит в p -состояние, т.е. оба электрона становятся неспаренными. Поэтому в соединениях магний и кальций проявляют степень окисления +2. Они являются сильными восстановителями.

Из элементов этой подгруппы только Mg и Ca относятся к распространенным элементам. Содержание в земной коре кальция составляет 3,6, магния - 2,1 масс %; остальных элементов значительно меньше. Все элементы этой подгруппы в природе встречаются только в виде соединений.

С кислородом все элементы главной подгруппы образуют оксиды общей формулы RO . Окись бериллия является амфотерным оксидом, остальные обладают основными свойствами с усилением их от MgO к BaO . Оксиды магния и кальция взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды:



С водородом эти элементы образуют гидриды состава RH_2 , которые разлагаются водой с выделением водорода:



Для практического применения, в частности, в строительном деле, наибольший интерес представляют соединения магния и кальция, поэтому эти элементы и их соединения рассмотрим более подробно.

Магний и его соединения

Нахождение в природе. К наиболее распространенным минералам, в состав которых входит магний, относятся некоторые силикаты, например тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, асбест $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$

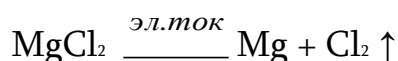
Одним из важнейших природных соединений магния является магнезит; по химическому составу это карбонат магния $MgCO_3$.

Двойной карбонат кальция и магния $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ в виде доломита более широко распространен в природе, чем магнезит, и встречается в форме месторождений, образующих иногда целые горы и горные хребты. Мощные залежи карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) находятся в районе Соликамска, в Белоруссии и в Западной Украине. При переработке карналлита хлориды калия и магния разделяются. Первый используется в качестве минерального удобрения, а второй служит для получения металлического магния. Хлорид магния встречается в природе в составе минерала бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а сульфаты магния – в виде минералов кизерита $MgSO_4 \cdot H_2O$, лангбейнита $2 MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$.

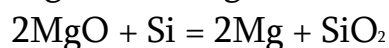
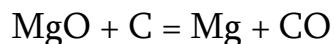
Соли магния содержатся в морской воде и в воде соляных озер.

Металлический магний.

Основной метод получения металлического магния – восстановление его электролизом расплава $MgCl_2$:



В промышленности используют также термические способы производства магния. В таких случаях восстановление окиси магния осуществляется углем или кремнием:



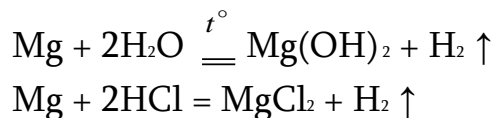
Магний представляет собой очень легкий серебристо-белый блестящий металл, тускнеющий на воздухе из-за образования тонкой оксидной пленки на поверхности. Плотность его $1,738 \text{ г/см}^3$ (при 20°C), т.е. меньше, чем у алюминия (2,7). Он относится к числу металлов с невысокой температурой плавления (650°C).

Большая химическая активность магния позволяет использовать его в качестве восстановителя для получения таких трудно восстанавливаемых металлов, как ванадий, хром, бериллий, титан, цирконий. Небольшая присадка магния к чугунам способствует получению металла с глобулярной (сферической) формой частиц графита, что улучшает механические свойства чугуна.

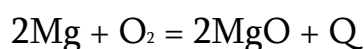
Магний со многими металлами образует сплавы. Широко применяются сплавы, объединяемые общим названием «электрон», содержащие обычно добавки алюминия и небольших количеств цинка, марганца или других металлов и обладающие хорошим сочетанием механических свойств. Плотность этих сплавов $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$. Области

применения магниевых сплавов определяются прежде всего их малой плотностью. Они используются в авиастроении, ракетной технике, автостроении, приборостроении и т.д.

Магний и его сплавы устойчивы к действию щелочей. При кипячении с водой магний медленно реагирует, вытесняя водород, разбавленные кислоты интенсивно растворяют магний:



Расплавленный магний, магниевая лента или порошок, подожженные на воздухе, сгорают ослепительным пламенем с образованием MgO:

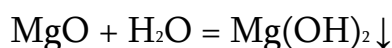


Соединения магния.

В природе окись магния в небольших количествах встречаются в виде минерала периклаза. В промышленности получается обычно термическим разложением карбоната:

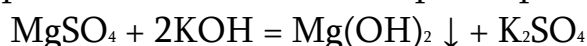


В технике MgO часто называют жженой магнезией. Окись магния в непрокаленной форме представляет собой белый порошок, практически не растворимый в воде, но взаимодействующий с ней с образованием гидроокиси:

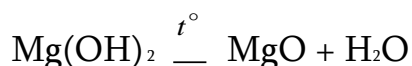


Сильно прокаленная окись магния обладает высокой твердостью, огнеупорностью, не взаимодействует с водой и кислотами. Летучесть ее до 1800-2000°C ничтожно мала. На этом основано применение обожженных магнезита и доломита как огнеупорных материалов в металлургических и нагревательных печах.

Гидроокись магния в виде студенистого объемистого осадка белого цвета выпадает при действии щелочей на растворы солей магния:



Гидроокись магния хорошо растворима в кислотах, не растворима в щелочах. При нагревании гидроокись магния разлагается на водяные пары и окись магния в виде очень легкого пористого порошка:



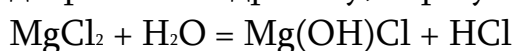
При среднетемпературном обжиге (не выше 650-700°C) природного магнезита образуется активная форма жженой магнезии, называемая

каустическим магнезитом. Каустический магнезит содержит 83-88% MgO и практически неизбежные (но нежелательные) примеси (CaO – 0,5-3%, SiO₂=1-3%).

Каустический магнезит служит сырьем для производства магнезиального вяжущего и огнеупорных материалов. Магнезиальные вяжущие получают замешиванием технической окиси магния с растворами хлорида или сульфата магния. На основе магнезиального вяжущего с добавкой опилок изготовляют ксилолит. Спрессованные в плиты древесные стружки, сцементированные магнезиальным вяжущим, применяют в строительстве под названием фибролита.

Обжиг доломита приводит к получению смеси оксидов магния и кальция, именуемой каустическим доломитом. Этот материал служит сырьем для изготовления огнеупорного доломитового кирпича, используемого в самых различных отраслях промышленности: нагревательные печи металлургических цехов, топки котлов, футеровка некоторых химических аппаратов.

К числу важнейших солей магния следует отнести MgCl₂ и MgSO₄, образующие кристаллогидраты с различным числом молекул воды. В растворах MgCl₂ подвергается гидролизу, образуя гидроксохлорид магния:



Образование HCl при гидролизе объясняет коррозионную активность растворов MgCl₂

Сульфат магния тоже применяется для приготовления магнезиального вяжущего, а также в текстильной промышленности (протрава для крашения), в производстве бумаги и т.д. При отсутствии других исходных материалов природный сульфат магния может быть использован для производства серной кислоты, так как при термическом разложении он выделяет SO₂.

Магниевоы соли угольной кислоты – карбонат и гидрокарбонат магния. Карбонат магния MgCO₃ почти не растворим в воде. При насыщении двуокисью углерода взвеси MgCO₃ в воде образуется растворимый гидрокарбонат Mg(HCO₃)₂:



Этот процесс происходит в природных условиях и является одной из причин содержания ионов магния в природных водах. В органической химии большое значение имеют магниорганические соединения.

Кальций и его соединения

Важнейшие природные соединения кальция.

В горных породах кальций встречается преимущественно в виде нерастворимых соединений: алюмосиликата кальция – анортита $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, карбоната кальция CaCO_3 (входящего в состав известняка, мела, мрамора), доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, фторида кальция CaF_2 – минерала флюорита (плавикового шпата), фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в виде фосфорита и апатита, содержащего в своем составе также CaF_2 и CaCl_2 . Только сульфат кальция, встречающийся в виде минералов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрита CaSO_4 , обладает несколько более значительной растворимостью. Кальций в виде различных соединений входит в состав многих горных пород осадочного или метаморфического происхождения; доломитизированных известняков, песчаников, сланцев. Известняки представляют собой осадочные горные породы, основной составной частью которых является минерал кальцит CaCO_3 . Соединения кальция содержатся в воде океанов, морей, озер и рек, а также в грунтовых водах. Соединения его входят в состав растительных и животных организмов.

Известняки используются в настоящее время в различных производствах. Они служат широко доступным исходным материалом для введения кальция в те или другие продукты. Наиболее крупными потребителями их являются производства портландцемента, извести, стекла, соды.

Значительные количества известняков расходуются также в доменном производстве, где они применяются в качестве флюсов.

Почти чистым карбонатом кальция является осадочная горная порода – мел. Содержание CaCO_3 в меле нередко достигает 99%. Мел используется как пигмент в малярном деле, как наполнитель при производстве бумаги, резины, пластических масс, а также заменяет известняк при получении извести, цемента, силикатного кирпича, стекла и т.д.

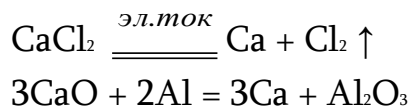
В результате перекристаллизации карбонатных горных пород при очень высоких температурах и давлениях произошло образование мрамора, представляющего собой уплотнение зерна кальцита или доломита или смеси двух этих минералов.

В качестве примесей присутствуют и другие минералы, содержащиеся в исходных карбонатных породах. Белый мрамор, сравнительно мало распространенный, состоит большей частью почти полностью из CaCO_3 . Окрашенные месторождения мрамора обычно содержат различные примеси.

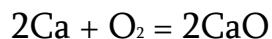
Мрамор используется для скульптурных работ, как строительный и

отделочный материал, а в электротехнике как изоляционный для изготовления щитов, панелей. Мрамор хорошо полируется, обладает высокой механической и диэлектрической прочностью.

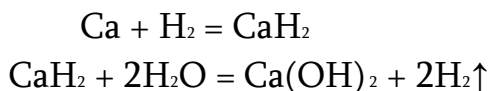
Металлический кальций. В свободном состоянии кальций представляет собой серебристо-белый металл с температурой плавления 850°C. Его получают электролизом расплавленного хлористого кальция или восстановлением из CaO методами металлотермии в вакууме:



Металлический кальций находит применение в качестве восстановителя при получении некоторых металлов (тория, циркония, ванадия и др.) из их соединений. В небольшом количестве он используется также в составе сплавов. На воздухе кальций при обычной температуре окисляется, покрываясь оксидной пленкой:

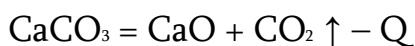


Кальций реагирует с водородом, образуя гидрид CaH₂ – сравнительно стойкое соединение, вступающее во взаимодействие с водой с выделением водорода:



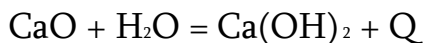
Соединения кальция.

Окись кальция получают из карбоната кальция CaCO₃ при его термическом разложении:

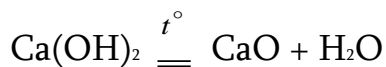


Химически чистая окись кальция представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 2600°C и плотностью 3,4 г/см³.

Она жадно реагирует с водой с выделением теплоты:

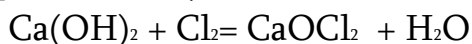


Технический продукт, получаемый обжигом известняков, состоит в основном из окиси кальция и называется негашеной известью. В результате взаимодействия ее с водой (гашения) образуется гашеная известь, основную массу которой составляет Ca(OH)₂. При нагревании Ca(OH)₂ разлагается на CaO и водяные пары:



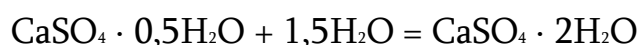
Фторид кальция CaF₂ в природе встречается в виде плавикового шпата. Используется для получения HF и различных фторидов. Хлорид кальция CaCl₂ – белая, чрезвычайно гигроскопическая масса, расплывающаяся на воздухе. Растворение безводного CaCl₂ в воде

сопровождается разогреванием. Хлорид кальция применяют в качестве добавки, регулирующей процесс твердения цемента. Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ под названием кальциевой или норвежской селитры используется как азотное удобрение. Хлорная известь $\text{CaOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ применяется как дезинфицирующее средство и для обезвреживания (дегазации) некоторых отравляющих веществ. Продукт этот называется так по способу получения его действием хлора на гашеную известь, что отвечает уравнению:



Сульфат кальция при обычных температурах выпадает из водных растворов в форме дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При умеренном нагреве (преимущественно в области температур от 107 до 180°C) двухводная соль переходит в полуводный гипс. При более высоких температурах происходит дальнейшее обезвоживание, причем в зависимости от температурных условий образуется две формы безводного сульфата. При нагревании не выше 400°C образуется CaSO_4 в растворимой форме, а выше 400°C происходит превращение растворимой формы в нерастворимую.

Полуводный гипс и растворимая форма безводного CaSO_4 способны вновь присоединять воду, образуя в определенных условиях $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде твердого камневидного тела:



На этом основано применение полуводного гипса и ангидрита в качестве вяжущих строительных материалов, а также использование полуводного гипса в медицине (гипсовые повязки).

При высокой температуре (около 960°C и выше) наблюдается разложение сульфата:



В странах, не обладающих запасами самородной серы или железного колчедана, этим процессом пользуются для получения серной кислоты.

Карбонат и гидрокарбонат кальция.

Карбонат кальция практически нерастворим в воде и обладает сравнительно высокой термической устойчивостью, а гидрокарбонат в обычных условиях существует только в водных растворах и обладает малой термической устойчивостью.

Образование гидрокарбоната кальция в природных условиях имеет место, когда породы, содержащие CaCO_3 , подвергаются воздействию воды и растворенной в ней CO_2 :



Карбид кальция. Весьма важным техническим продуктом является карбид кальция CaC_2 . Его получают из извести и угля в мощных

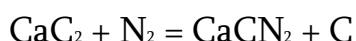
электрических печах при 1900-1950°C на основе реакции:



Карбид кальция служит исходным веществом для получения ацетилена по реакции:



Карбид кальция в больших количествах расходуется на получение ацетилена, который применяется для резки и сварки металлов и в качестве исходного материала для промышленного органического синтеза. Карбид кальция в больших количествах применяется также для производства цианамиды кальция CaCN_2 , являющегося хорошим азотным удобрением:



Лекция 25

Жесткость природных вод

Жесткость природных вод определяется содержанием в них ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые придают им специфические свойства. Эти ионы появляются в природных водах в результате взаимодействия с известняками (или доломитами) или в результате растворения гипса. Природные воды обычно содержат в растворенном состоянии двуокись углерода. При достаточном содержании ее они могут растворять известняк, превращая карбонат кальция в гидрокарбонат:



В санитарно-гигиеническом отношении эти ионы не представляют опасности, но значительное их содержание в воде приводит к перерасходу мыла, увеличению времени варки пищи, ухудшению вкуса овощей, чая. Выпадающие при кипячении соли кальция и магния вызывают раздражение и сухость кожи. Особенно вредна жесткость воды для промышленного водоснабжения. Так, жесткость воды, идущей для питания котельных установок, вызывает отложение прочного слоя накипи на стенках котла. Такой слой накипи уже при толщине слоя в 1 мм сильно понижает передачу теплоты стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин, как в кипяточных трубах, так и на стенках самого котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот – пальмитиновой и стеариновой – переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:

жесткостью.

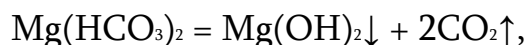
При нагревании воды гидрокарбонат кальция осаждается в виде CaCO_3 , а магний – в виде основного карбоната или гидроксида магния (при $\text{pH} > 10,3$).

Таким образом, при кипячении воды жесткость, вызванная присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, устраняется и поэтому называется временной (или устранимой).

Умягчение воды. Существуют разные способы умягчения воды. Их можно разделить на методы осаждения и методы ионного обмена.

При использовании методов осаждения карбонатная жесткость может быть удалена с меньшими расходами, чем некарбонатная.

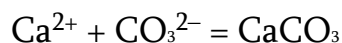
Карбонатную жесткость в этом случае устраняют термическим или реагентными методами. Термический метод основан на том, что при кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



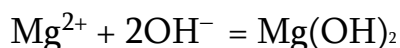
При реагентных методах удаление ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} достигается тоже в результате перевода их в малорастворимые соединения, но не нагреванием, а действием соответствующих химических реагентов. При этом кальций удаляется большей частью в форме CaCO_3 , а магний – в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Для устранения карбонатной жесткости наиболее простым реагентным методом является метод известкования воды, т.е. обработки воды гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Она образует в растворе ионы Ca^{2+} и OH^- . Последние связывают водородные ионы и вызывают этим смещение вправо равновесия в реакции



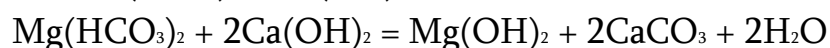
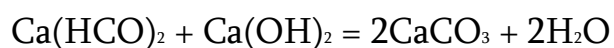
что приводит к образованию ионов CO_3^{2-} и связыванию ими ионов Ca^{2+} в малорастворимый CaCO_3



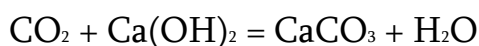
Вместе с тем введение в раствор ионов OH^- вызывает связывание ионов Mg^{2+} в малорастворимую гидроксид магния:



В молекулярной форме процесс образования осадка можно записать так:

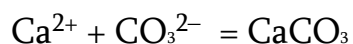


При этом также происходит удаление растворенной CO_2 :

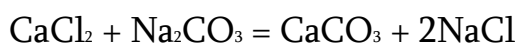
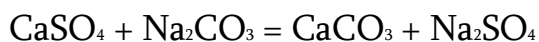


Известкование применяется только для воды с большой карбонатной жесткостью. Так как при известковании в воду вводятся ионы Ca^{2+} , то применение избытка извести привело бы к повышению жесткости воды. Поэтому количество вводимой извести должно соответствовать результатам анализа данной воды.

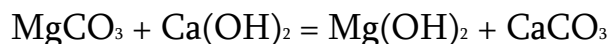
Для одновременного удаления карбонатной и некарбонатной жесткости в случаях, когда не требуется глубокое умягчение, применяется содово-известковый метод. Карбонатная жесткость устраняется при этом известью, как описано выше, а некарбонатная – содой Na_2CO_3 :



В молекулярной форме реакции, приводящие к устранению некарбонатной жесткости, можно записать так:

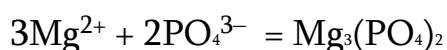
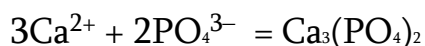


Образующийся карбонат магния взаимодействует с известью:



Еще лучше результаты дает сочетание содово-известкового метода с термическим. Его применяют для умягчения воды, идущей на питание котлов низкого (до 15 атм) давления.

Иногда воду умягчают дополнительно с помощью фосфата натрия Na_3PO_4 (фосфатным методом). Остатки ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в воде связываются при этом в трудно растворимые фосфаты:



Методы ионного обмена. Рассмотренные методы все-таки не дают той степени умягчения, которая требуется для некоторых областей применения воды; кроме того, они громоздки и связаны со значительными расходами реагентов. В последние годы широкое распространение получили методы ионного обмена. Твердые материалы, способные к ионному обмену с окружающей средой, получили название ионитов. Сюда относятся различные вещества: неорганические и органические, природные или синтетические. Одним из простейших ионообменных материалов является сульфоуголь, получаемый обработкой бурых углей концентрированной серой кислотой при нагревании. В настоящее время наибольшее значение приобрели различные ионообменные смолы, вырабатываемые на основе синтетических полимеров. В зависимости от того, какие ионы в этих смолах обмениваются – катионы или анионы, -

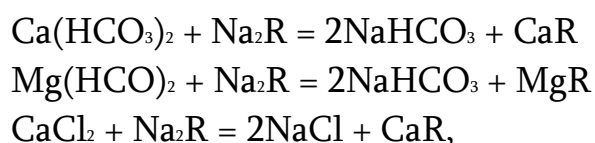
различают катиониты и аниониты. Иониты представляют собой твердые электролиты, у которых один поливалентный ион является нерастворимым, а ионы противоположного знака способны к обмену на ионы, находящиеся в окружающем растворе.

Функциональными группами у катионитов являются $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$. Водород, входящий в состав этих групп, способен обмениваться на ионы, содержащиеся в воде, т.е. катиониты обладают кислотными свойствами.

Функциональными группами анионитов являются аминогруппы $=\text{NH}$ (вторичные) и $\equiv\text{N}$ (третичные), четвертичные аммонийные основания $-\text{NR}_3$ или пиридиновые основания.

Методы ионного обмена применяются как для умягчения воды, так и для полного ее обессоливания. По виду обмениваемых ионов катиониты подразделяются на Na – катиониты (используемые для умягчения воды) и H -катиониты (используемые при ее обессоливании).

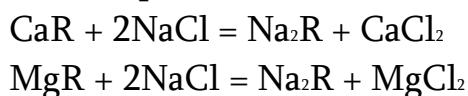
Сущность Na -катионирования, применяемого для воды с небольшой карбонатной жесткостью, состоит в том, что при пропускании воды через колонку, заполненную Na -катионитом (зерна 0,2– 0,3 мм) происходят обменные реакции:



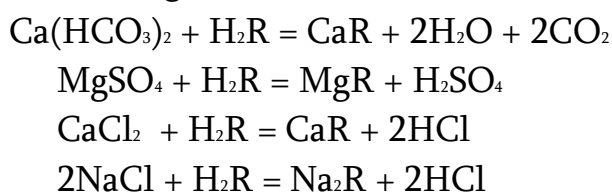
где R -практически нерастворимый поливалентный анион ионита.

Для регенерации обработанного Na -катионита через фильтр пропускают 5-10% раствор NaCl .

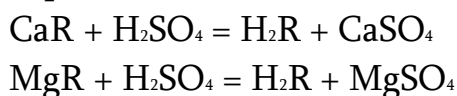
При этом протекают реакции:



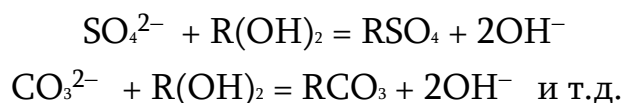
Сущность H -катионирования состоит в реакции обмена иона H^+ катионита на ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ в воде:



H -катионирование применимо для воды с небольшой некарбонатной жесткостью (до 1 миллимоль экв/л). Регенерация H -катионитов осуществляется раствором кислоты:

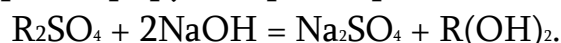


Аниониты способны к обмену ионов только в кислой среде. С помощью анионитов осуществляется обмен всех кислотных анионов, содержащихся в воде, на ионы OH^- :



Пропуская воду последовательно через Н-катионит и анионит, можно полностью удалить из нее содержащиеся в ней электролиты.

Анионит регенерируется раствором едкого натра:



Для умягчения воды применяются также методы, основанные на физических явлениях. К ним относятся метод электродиализа, магнитно-ионизационный метод, магнитная обработка, ультразвуковая обработка.

Метод электродиализа основан на явлении направленного движения ионов электролита к электродам, подключенным к сети постоянного тока. Таким образом, ионы металлов, обуславливающие жесткость воды, задерживаются у электродов и отделяются от воды, выходящей из аппарата водоочистки.

Магнитно-ионизационный метод, так же как и метод электродиализа, использует явление направленного движения ионов, но уже под действием магнитного поля. Для увеличения в воде количества ионов ее предварительно обучают ионизирующим излучением.

Магнитная обработка воды заключается в пропускании воды через систему магнитных полей противоположной направленности. В результате этого происходит уменьшение степени гидратации растворенных веществ и их объединение в более крупные частицы, которые выпадают в осадок.

Ультразвуковая обработка воды так же, как и магнитная, приводит к образованию более крупных частиц растворенных веществ с образованием осадка.

Воду специального технологического назначения подвергают также обработке, предусматривающей удаление соединений железа, марганца, кремния, растворенного воздуха, двуокиси углерода, органических соединений.

Вода, используемая для питьевых нужд, подвергается очистке от взвесей (коагуляцией и осветлением) и обеззараживанию. Последнее достигается хлорированием с помощью жидкого хлора, хлорной извести или озонированием.

Лекция 26

Основы химии вяжущих веществ

Все вяжущие вещества делятся на 2 группы:

1. Неорганические – известь, гипс, растворимое стекло, различные цементы.

2. Органические – битум, дегти, клей, синтетические полимерные материалы.

1. **Неорганическими вяжущими строительными** материалами называются минеральные порошкообразные материалы, способные при смешивании с водой образовать пластично-вязкую массу, которая с течением времени затвердевает в камневидную массу.

Неорганические вяжущие вещества характеризуются следующими признаками:

1. гидрофильность
2. способность образовать с водой тестообразную, легко формующуюся массу
3. способность самопроизвольно терять пластичность и приобретать механическую прочность, превращаясь в камневидное тело.

Смешение сухого порошкообразного вяжущего вещества с водой или растворами солей называется *процессом затворения водой*.

В строительстве (за исключением дорожного) неорганические вяжущие вещества применяются больше, чем органические.

Органические вяжущие вещества в отличие от неорганических гидрофобны и их превращают в рабочее состояние размягчением путем нагревания или растворением в органических растворителях.

Большое количество вяжущих веществ применяются в строительстве для изготовления бетона.

Бетонами называют искусственные каменные материалы, которые получают в результате затвердевания смесей, состоящих из вяжущего вещества, воды, мелкого заполнителя (песка), крупного заполнителя (щебня, гравия) и некоторых специальных добавок.

Сооружения из бетона с основой из железных балок или стержней называют *железобетоном*.

Смеси без крупного заполнителя называют строительными растворами.

Вяжущие вещества различают по следующим показателям:

1. *По скорости твердения:*

а) быстротвердеющие (штукатурный гипс, твердеющий в течение нескольких минут);

б) медленнотвердеющие (портландцемент, твердеющий в течение нескольких дней).

2. По отношению к воде:

а) воздушные вяжущие

К воздушным вяжущим относятся вяжущие вещества, которые после замешивания с водой твердеют на воздухе и продукты, твердения которых недостаточно устойчивы к воде.

К ним относятся: гашеная известь, строительный гипс, ангидритовый цемент, магнезиальный цемент, растворимое стекло.

б) гидравлические вяжущие

К гидравлическим вяжущим относятся вяжущие вещества, которые после замешивания с водой и начального затвердевания на воздухе могут в дальнейшем твердеть и под водой и продукты, твердения которых способны длительно сохранять свою прочность в воде.

К ним относятся портландский цемент, сульфатостойкий и шлакопортландцемент, а также глиноземистый цемент и гидравлическая известь.

Физико-химические свойства вяжущих веществ

Основными физико-химическими свойствами вяжущих веществ являются дисперсность, пластичность и способность к твердению.

Дисперсность вяжущих веществ.

Вяжущие вещества представляют собой дисперсные материалы. Например: в цементе 60-80% частиц имеют размеры от 1 до 40 мк.

В практике обычно требуется, чтобы на определенной стадии технологического процесса, реакция вяжущих веществ с водой протекала быстро и полностью. Важным условием, обеспечивающим гидравлическую активность вяжущего вещества, т.е. активность к воде является высокая степень дисперсности. С повышением дисперсности увеличивается поверхность вещества, и возрастает его активность к воде.

Пример значения высокой степени дисперсности:

Примерно 80 лет назад основоположник химии вяжущих веществ

Дементьев провел опыт с цементом, полученным из одного и того же клинкера, но размолотого до разной степени дисперсности. Через 3 года прочность образцов на сжатие – грубомолотого – 175 кг/см², менее грубомолотого – 280 кг/см², тонкого помола – 420 кг/см². Степень дисперсности имеет и технико-экономическое значение. Если из тонны цемента марки «400» получают 3,75 м³ бетона, то из марки «500» получают 4,5 м³ той же прочности, т.е. на 20% больше.

С возрастанием степени дисперсности цемента сокращаются сроки, необходимые для получения бетона заданной прочности, следовательно, интенсифицируется производственный процесс при изготовлении бетонных и железобетонных изделий.

До последнего времени повышение тонкости помола в производстве вяжущих веществ достигалось удлинением срока пребывания материала в мельнице. Однако, при этом уменьшается производительность мельниц и увеличивается расход электроэнергии.

В последнее время для ускорения помола вяжущих веществ стали применять поверхностно-активные вещества-ПАВ. ПАВ предотвращают слипание частиц размалываемого материала и налипание их на стенки мельниц. На цементных заводах применяют – мылонафт, асидол, остатки синтетических жирных кислот.

Пластичность

Вяжущие вещества при смешивании с водой образуют однородную пастообразную смесь – вяжущее тесто. Вяжущее тесто обладает способностью под влиянием внешних механических воздействий деформироваться без нарушения сплошности и сохранять полученную форму. Такое свойство называется пластичностью теста. Пластичность теста, как и степень дисперсности, влияет на технику и экономику производства цементных бетонов, автоклавных материалов, строительных растворов, а также на свойства готовых изделий. При хорошей пластичности ускоряются и удешевляются некоторые операции как: смешивание, укладка, формование и уплотнение.

В практике стремятся повышать пластичность бетонных и растворных смесей, чтобы их можно было легче перемешивать, укладывать и уплотнять. Для этого обычно увеличивают объем вяжущего теста в бетонной смеси. Но это связано с лишним расходом цемента. Если повысить пластичность увеличением воды, то уменьшается прочность бетона. Строители и технологи вынуждены добавлять больше воды, чтобы

получить пластичную массу, чем это требуется по реакции. В таких случаях испаряется вода, остаются поры, и понижается прочность и долговечность изделий.

В последнее время для уменьшения воды затворения и уменьшения расхода цемента стали вводить поверхностно-активные пластификаторы.

Поверхностно-активные вещества благоприятно влияют также на отвердевшие бетоны и строительные растворы: морозостойкость и долговечность повышаются.

Добавки ПАВ не превышают 0,1-0,3 вес. % от вяжущего, что обходится дешево. Например, стоимость мылонафта применяемого на 1000 м³ бетона составляло до перестроечного времени 25 руб., а получаемая при этом выгода (экономия цемента, снижение трудовых затрат, увеличение долговечности бетонных конструкций) измеряются сотнями, а иногда тысячами рублей на 1000 м³ бетона.

Твердение вяжущих веществ

В процессе твердения различают 2 – периода – схватывание и твердение. Такое деление весьма условное.

Началу схватывания соответствует момент, когда вяжущее тесто, обладающее пластичностью, начинает загустевать и теряет пластичность.

Далее вяжущее тесто все больше загустевает и постепенно превращается в твердое тело, еще не обладающее практической прочностью. Это есть окончание схватывания.

В дальнейшем в результате ряда химических и физико-химических процессов происходит собственно твердение.

Существуют несколько теорий объясняющих механизм твердения вяжущих веществ.

Наиболее общепризнанной и распространенной считается теория А.А.Байкова (1923). По этой теории твердение вяжущих веществ проходит в 3-периода: подготовительный (или насыщения), коллоидация, кристаллизация.

1-период: Идут следующие процессы: частицы вяжущего вещества приходя в соприкосновение с водой, начинают растворяться с поверхности, образуя насыщенный раствор.

2-период: В дальнейшем вяжущее вещество взаимодействует уже не с чистой водой, а с насыщенным раствором. При этом образуется пересыщенный раствор, из которого выделяются вещества в виде геля, вызывая загустевание массы. Происходит «схватывание» вяжущего теста,

что соответствует периоду коллоидации.

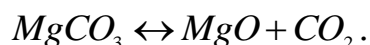
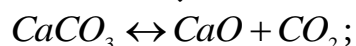
3-период: Гели являются неустойчивыми образованиями, происходит постепенное обезвоживание и переход гели в кристаллические сростки. Во время этого третьего периода происходит твердение вяжущего теста в камневидное тело.

После разработки А.А.Байковым своей теории прошло много времени и все это время процессы твердения вяжущих веществ изучались различными учеными. Однако весьма сложный характер этих процессов пока не позволили устранить противоречия между результатами разных авторов.

Известь

Известь получают обжигом кальциево-магниевого карбонатных горных пород (известняков, мела, доломита). Главными примесями горных пород являются глинистые вещества, состоящие из кремнезема, глинозема и окислов железа, а также карбоната магния. Наличие в сырье этих примесей не дает права называть продукт обжига окисью кальция, его называют известью.

Обжиг ведется в печах различных систем. Температура разложения чистого карбоната кальция равна 880°C. Практически же обжиг ведут при температурах (900-1200°C) в целях достижения большей скорости процесса. Целью обжига является их декарбонизация. При термической обработке карбонатов кальция и магния из них удаляется CO₂ и получается продукт обладающий вяжущими свойствами:



Имеющиеся в обжигаемом сырье глины участвуют также в реакции взаимодействия с CaO и MgO и существенно влияет на качество получаемой извести. В интервале температур 800-1200°C могут образоваться: однокальциевый алюминат $CaO \cdot Al_2O_3$, двухкальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$ и двухкальциевый феррит $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

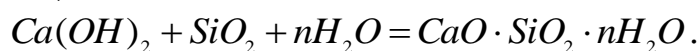
Чем больше в продукте обжига будет указанных примесей, тем менее энергично и медленнее будет гаситься известь и тем менее пластичным будет известковое тесто. Поэтому для получения извести используются известняки с содержанием MgCO₃ и глинистых примесей не свыше 10%.

Свойством извести «гаситься» пользуются для превращения ее в дисперсное состояние. Процесс гашения:



Получаемый продукт называется гашеной известью, или «пушонкой»: известь как бы распушивается, разрыхляется (отсюда и название «пушонка»).

В строительной технике обычно используют смесь известкового теста с песком (1 часть извести + 3 части песка). Эта смесь называется известковым раствором. Песок является жестким скелетом, который предотвращает усадку и трещиноватость теста при твердении, увеличивают прочность раствора, так как сцепление зерен извести с зернами песка более устойчивы, чем частиц извести между собой. Взаимодействие $Ca(OH)_2$ с SiO_2 идет очень медленно. При этом образуется гидросиликат кальция:

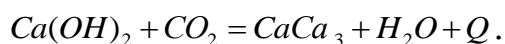


Этим объясняется высокая прочность старинных известково-песчаных растворов. Образование гидросиликатов кальция (песок – известь) можно резко ускорить, если смесь подвергнуть тепловлажной обработке в автоклавах.

В последнее время и негашеная известь (кипелка) стала применяться в качестве вяжущего вещества. При «употреблении молотой «кипелки» схватывание, твердение и высыхание материала происходит быстрее. Саморазогревание материала ускоряет твердение, что особенно важно в холодное время и при зимних работах.

Твердение извести

Известковое тесто, обладающее пластичностью, затвердевает постепенно. Известь является медленно – твердеющим вяжущим. Процесс твердения идет следующим образом: испаряющаяся с поверхности известкового теста влага способствует выделению $Ca(OH)_2$ в кристаллическом состоянии как внутри так и на поверхности теста; находящаяся на поверхности $Ca(OH)_2$ поглощает из воздуха CO_2 и происходит очень медленное образование карбоната кальция $CaCO_3$, называемой реакцией карбонизации.



$CaCO_3$ – соединение, почти нерастворимое в воде.

Меры безопасности

$Ca(OH)_2$ – является сильным основанием, поэтому необходимо

соблюдать соответствующие меры безопасности при работе с ней.

1. Герметизация оборудования и хорошая вентиляция.
2. Снабжение рабочих спецодеждой, очками, респираторами.
3. Замена ручных операций механическими – особенно разгрузка – погрузка.

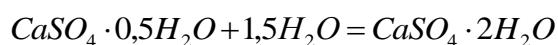
Гипсовые вяжущие вещества

Сырьем для получения гипсовых вяжущих веществ служат: природный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и природный ангидрит $CaSO_4$.

Строительный гипс представляет собой полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ твердеющий на воздухе. Он получается из природного двуводного гипса путем нагревания при 150-170°C:



Полученный полуводный гипс дробится и размалывается до порошкообразного состояния. При замешивании с водой происходит его гидратация с образованием двуводного гипса, так как в этих условиях двуводный гипс является более устойчивой формой состояния, чем полуводный:



Процесс гидратации полуводного гипса лежит в основе его твердения.

По теории А.А.Байкова различают 3-стадии твердения гипсового вяжущего.

1-стадия. Стадия затворения или стадия растворения. В этой стадии происходит взаимодействие порошкообразного вяжущего с водой с образованием насыщенного раствора полуводного гипса, который быстро переходит в двуводный гипс.

2-стадия. Стадия схватывания. В этой стадии идет кристаллизация двуводного гипса. При этом жидкая фаза загустевает, подвижность уменьшается.

3-стадия. Стадия твердения. В этой стадии влажная кристаллическая масса на воздухе постепенно высыхает и приобретает прочность.

Свойства затвердевшего гипса

К характерным свойствам гипса относятся: быстрое твердение, возможность получения отливок с гладкими поверхностями штукатурки и изделий с четкими формами, белый цвет. Большим недостатком гипса

является его низкая водостойкость, плохая морозоустойчивость влажных изделий.

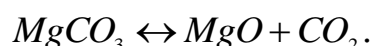
Слишком высокая скорость схватывания полуводного гипса часто затрудняет его применение. В таких случаях используют различные добавки, замедляющие схватывание. К ним относятся: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, животный клей, сульфитно-спиртовая барда. Для ускорения схватывания добавляют: сульфаты и хлориды щелочных металлов, NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 .

Применение – для изготовления нестораемых плит (перегородки и внутренняя облицовка стен). При штукатурных работах гипс применяется в смеси с известью и песком. В архитектурном деле как отделочный материал.

Магнезиальные вяжущие вещества

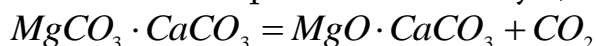
Магнезиальными вяжущими веществами являются тонкоизмельченный каустический магнезит и каустический доломит, которые получают умеренным обжигом природного магнезита и доломита.

Природный магнезит MgCO_3 при обжиге до температуры 750-800°C подвергается термической диссоциации с образованием каустического магнезита:



Каустический магнезит при измельчении в тонкий порошок и затворении растворами солей MgCl_2 или MgSO_4 затвердевает в прочную массу, называемую магнезиальным цементом.

При обжиге природного доломита ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) образуется каустический доломит, с менее выраженными вяжущими свойствами:



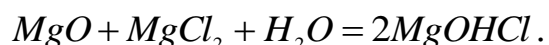
CaCO_3 – не подвергается при этой температуре разложению и не обладает вяжущими свойствами, поэтому снижает активность каустического доломита.

В отличие от гипсовых вяжущих, извести и гидравлических вяжущих, магнезиальные вяжущие затворяют не чистой водой, а растворами солей магния (MgCl_2 , MgSO_4), так как MgO в чистой воде растворяется хуже, чем в растворах солей и изделия из магнезиального вяжущего в этом случае получается с более высокой прочностью.

Магнезиальные вяжущие вещества характеризуются нормальными сроками схватывания, быстро твердеют на воздухе, обладают высокой прочностью через 28 дней.

Затвердевание магнезиального цемента объясняется образованием

основной соли:



Магнезиальные вяжущие применяются в строительстве для изготовления ксилолита (смесь магнезиальных вяжущих с древесными опилками) и фибролита (смесь вяжущих веществ с древесными стружками), для изготовления мельничных жерновов, точильных камней, для внутренней облицовки помещений.

Гидравлические вяжущие вещества

Гидравлические вяжущие вещества по составу и содержанию различных добавок разделяются на три группы:

1. Основные вяжущие – не содержат активных или инертных добавок (так называемых наполнителей). К ним относятся: портландцемент, глиноземистый цемент, известь водного твердения.

2. Производные вяжущие (смешанные), содержат более 15% активных кремнеземистых добавок или доменного шлака или более 10% инертных добавок (наполнителей). К ним относятся: шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент.

3. Специальные вяжущие, имеющие особый состав или специальные добавки (сульфатостойкий, гидрофобные, пластифицированные, водонепроницаемые, расширяющиеся, белые или цветные).

Портландцемент

Портландцемент является одним из самых широко используемых вяжущих веществ в строительстве для изготовления бетона и железобетона.

Основоположником теории и практики заводского производства портландцемента в России является профессор Военно-инженерной академии А.Р.Шуляченко (1841-1903г), которого можно считать «отцом русского цементного производства». Разработанная Шуляченко теория твердения цементов остается в основном справедливой и до настоящего времени. Заслуга дальнейшего развития этой теории принадлежит Российским ученым академику А.А.Байкову, проф. В.А.Кинду, В.Н.Юнгу и др.

Производство портландцемента происходит на крупных механизированных заводах.

Основными технологическими операциями при производстве портландцемента являются следующие:

1. добыча сырья и приготовление сырьевой смеси;
2. обжиг сырьевой смеси и получение цементного клинкера;
3. помол цементного клинкера с добавками.

В качестве исходного сырья для получения портландцемента используется смесь известняка (75%) и глины (25%).

Примерный состав сырья: CaO – 62-68%, SiO₂ – 18-26%, Al₂O₃ – 4-9%, Fe₂O₃ – 2,0-6,0%.

В некоторых местностях встречаются осадочные породы, называемые мергелями, близкая по составу к такой смеси и используется в качестве исходного материала для получения цемента.

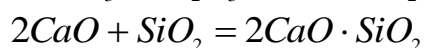
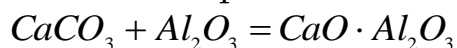
Обжиг производится в цилиндрических, длиной до 100-170 м, вращающихся со скоростью 1 об/мин печах, установленных с уклоном 4°, диаметр 3-5 м. Исходный материал поступает в верхнюю часть и постепенно перемещается к нижнему концу, снизу вдувается топливо (пылевидный уголь или газ) при горении которого развивается высокая температура, обеспечивающая спекание цементного клинкера.

Печь делится на 6 зон:

1. Сырье подсушивается до 100°.
2. Происходит дегидратация минералов глины, t°=400-800°, образуется рыхлая масса.
3. Идет диссоциация карбоната кальция с образованием окиси кальция (CaO)



Начинаются реакции:



4. t°=1000-1200°C. Завершается образование 2CaO·SiO₂, а CaO·Al₂O₃ переходит в 5CaO·3Al₂O₃, некоторая часть CaO·Al₂O₃ переходит в 3CaO·Al₂O₃.

5. t°=1450-1500°C. Происходит связывание всей массы CaO и частичное плавление материала. Материал спекается, образуя массу, называемую клинкером.

6. Происходит охлаждение до 1000° и переходит в холодильник. После охлаждения цементный клинкер подвергают дроблению и тонкому помолу и добавляют 3-5% природного гипса для регулирования сроков схватывания. Такой молотый тонкодисперсный продукт называется цементом.

В химии цемента при выражении состава минералов сочетанием соответствующих оксидов приняты сокращенные обозначения их. Так,

CaO обозначают С, SiO₂-S, Al₂O₃ –А, Fe₂O₃-F, H₂O –Н.

Примерный минералогический состав клинкера портландцемента.

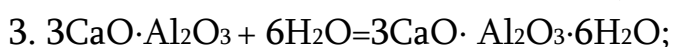
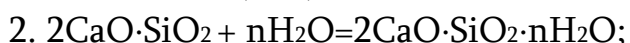
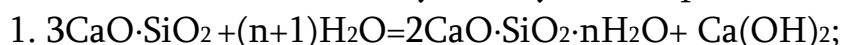
Название минерала	Формула	Условное обозначение	Примерное содержание в клинкер, %
Трехкальциевый силикат	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	40-65
Двухкальциевый силикат	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	15-40
Трехкальциевый алюминат	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	5-15
Четырехкальциевый алюмоферрит	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	10-20

Процессы схватывания и твердения цемента

По теории А.А.Байкова, процесс превращения цементного порошка при затворении его водой в цементный камень протекает в 3-стадии.

1- стадия – Затворение или насыщение. При этом вода превращается в насыщенный раствор Ca(OH)₂.

2- стадия – стадия коллоидация. В результате взаимодействия с водой образуются новые соединения, обладающие малой растворимостью. Этот материал приобретает структуру коллоидного раствора (геля), который не обладает механической прочностью. Это считается процессом схватывания. В этой стадии идут следующие процессы:



CaO·Fe₂O₃·mH₂O взаимодействует с Ca(OH)₂, выделяющийся из C₃S и образует 3CaO·Fe₂O₃·mH₂O.

3-я стадия – стадия кристаллизации или твердения. Здесь наблюдается процесс перекристаллизации из мелких частиц коллоидной системы в более крупные, которые образуют твердый материал, обладающий механической прочностью.

Прочность портландцемента характеризуется его маркой. Марку устанавливают по пределу прочности при изгибе образцов – балочек размером 40×40×160мм и сжатии их половинок. Образцы готовят из цементного раствора состава 1:3 (по весу) и испытывают через 28 суток.

Современная цементная промышленность выпускает цемент 5 марок 250, 300, 400, 450, 500. Прочность в течение – 7 суток растет быстро, затем замедляется и продолжается многие годы.

Кроме обычного силикатного портландцемента широко применяются особые виды портландцемента, это шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент, сульфатостойкий и глиноземистый портландцементы. Чаще всего применяют сульфатостойкий и глиноземистый цементы.

Сульфатостойкий цемент

Получают путем измельчения портландцементного клинкера содержащего не более 5% трехкальциевого алюмината (C_3A) и 15% четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF).

В связи с тем, что этот цемент имеет небольшое количество C_3A , он отличается повышенной стойкостью к действию сульфатных вод. Выпускается двух марок 250 и 300. Применяется в гидротехническом строительстве, для производства бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся воздействию сульфатных вод.

Глиноземистый цемент

В отличие от портландцемента, в клинкере которого в основном содержатся силикаты, клинкер этого цемента состоит преимущественно из алюминатов, в основном $CaO \cdot Al_2O_3$ до 80-85%. Сырьем для глиноземистого цемента являются известняки и бокситы. Обжиг проводят в электрических печах при температуре 1450° . Клинкер глиноземистого цемента отличается высокой твердостью, поэтому они трудно размалываются и увеличивается расход электроэнергии. Эта одна причина дороговизны глиноземистого цемента (три раза дороже). Количество бокситов ограничено (вторая причина дороговизны).

В отличие от портландцемента твердение глиноземистого цемента происходит в результате процессов гидратации $CaO \cdot Al_2O_3$:



Этот процесс идет по ступеням. Сначала образуется: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, который быстро переходит в гель. Гель неустойчив и из него кристаллизуется 8-водный двухкальциевый гидроалюминат C_2AH_8 и гидроокись алюминия:



Глиноземистый цемент не содержит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ он стоек к действию пресной воды. Поскольку в нем нет $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ он почти не подвержен сульфатной коррозии.

Однако, глиноземистый цемент разрушается даже слабым раствором щелочи вследствие образования алюминатов.

Применяют глиноземистый цемент при аварийных работах, для тампонирования трещин, иногда при зимних работах, для изготовления жаростойкого и жароупорного бетона.

Коррозия цемента и меры борьбы с ней

Понижение прочности отвердевшего цемента и его разрушение, вызываемое различными химическими факторами называется коррозией цемента.

Разрушения вызываются действием разных веществ находящихся в окружающей среде и являющихся агрессивными по отношению к бетону.

Поэтому, приступая к строительству зданий и сооружений, необходимо знать характер возможных коррозионных воздействий среды на бетон, чтобы принять защитные меры. Следует иметь в виду, что коррозионные процессы усиливаются, если в конструкции возникают трещины – усадочные, температурные, от механических нагрузок. Следовательно, борьба с вредными для бетона химическими воздействиями связано с соблюдением технологических правил по изготовлению и применению бетона.

Агрессивно действует на цемент среда в частности различные воды, речные, грунтовые, дренажные, сточные, а также газы, находящиеся в воздухе. Агрессивно действуют различные удобрения, грунтовые и сточные воды вблизи заводов. В воздухе некоторых предприятий содержатся CO_2 , HCl , окислы азота, хлора, агрессивные для бетона.

Коррозионные воздействия испытываемые бетоном многообразны. Насчитываются сотни веществ, которые практически могут входить в соприкосновение с цементным камнем и оказаться для него вредным. Зимой подсыпают дороги песком смоченным раствором NaCl или CaCl_2 , которые являются агрессивными для бетона.

Виды коррозии

Все виды коррозии бетона связаны со следующими тремя причинами:

1. Разложение составляющего цементного камня водой, а также растворение и вымывание (выщелачивание) находящегося там гидроокиси кальция (1-вид коррозии).

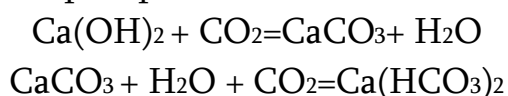
2. Образование легко растворимых солей в результате взаимодействия составляющих камня с веществами, находящимися в окружающей среде и вымывание этих солей (2-вид коррозии).

3. Образование в цементном камне соединений, имеющих большой объем, чем исходные продукты, что приводит к внутреннему напряжению и образованию трещин в бетоне (3-вид коррозии).

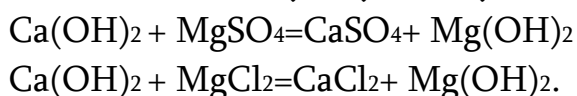
1-вид коррозии – это простейший вид физической коррозии. Скорость протекания этого вида коррозии зависит от плотности и толщины бетонных сооружений или стенок. Если вода начинает фильтроваться через бетон, то разложение гидросиликатов кальция, и отчасти гидроалюминатов кальция, содержащихся в цементном камне, ускоряется и он становится высокопористым и теряет прочность.

Этот вид коррозии несколько задерживается, когда на поверхности бетона под действием CO_2 из гидроокиси кальция образуется CaCO_3 . Поэтому бетонные блоки, предназначенные для подводных гидротехнических сооружений до опускания в воду выдерживают несколько месяцев на воздухе для карбонизации извести в поверхностном слое, растворимость которого в 1000 раз меньше растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2. Ко второму виду коррозии можно отнести углекислотную коррозию. Природная вода обычно содержит свободную углекислоту и ее соли. Эти соли не опасны для цемента, но свободная углекислота в количестве более 15-20 мг/л действует на цемент разрушающе. Образовавшиеся вначале на поверхности бетона CaCO_3 под действием избытка CO_2 переходит в гидрокарбонат



Гидрокарбонат кальция обладает значительной растворимостью в воде, что приводит к разрушению цементного камня. Ко второму виду коррозии относится и магниальная коррозия. Сущность заключается в следующем: содержание ионов Mg^{2+} в морской воде значительно выше, чем ионов Ca^{2+} , поэтому идут следующие процессы:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – рыхлое вещество, не обладающее прочностью. Таким образом из цементного камня извлекается $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вымывается в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

К третьему виду коррозии относится сульфатная коррозия. В основе этой коррозии лежит способность $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ образовывать с сульфатом кальция, который содержится в воде, комплексное соединение, называемое гидросульфоалюминатом кальция (или цементной бациллой).



Образование кристаллов этого вещества сопровождается значительным увеличением объема, что приводит к появлению множества микроскопических трещин, затем под действием воды или растворов солей превращается в белую массу, вытекающую из бетона и наступает «белая смерть бетона».

При строительстве строений сельскохозяйственного назначения необходимо учитывать возможное действие органических и минеральных удобрений. Минеральные и органические удобрения поглощая из воздуха влагу переходят в состояние водного раствора и в таком виде сильно разрушают бетон.

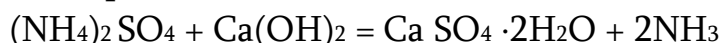
Особенно сильно действуют азотные удобрения (аммиачная селитра и сульфат аммония).

Аммиачная селитра (NH_4NO_3) действует на $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



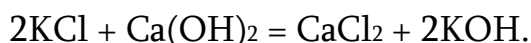
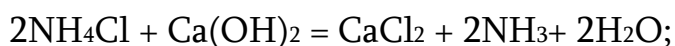
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – хорошо растворим в воде и при доступе воды уносится из бетона, кроме того образование $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению объема бетона, что вызывает образование трещин.

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ также вызывает разрушение бетона, при этом идет процесс взаимодействия $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Образовавшийся гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) легко вымывается водой, кроме того образование двуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) связано с увеличением объема бетона и образованием трещины бетона.

Хлорид аммония (NH_4Cl) и калийные удобрения KCl образуют с гидратом окиси кальция, содержащиеся в бетоне хорошо растворимую соль CaCl_2 :



Агрессивность действий удобрений усиливается в случае сложных минеральных удобрений.

Меры борьбы с коррозией бетона

Защита бетона от коррозии имеет большое народнохозяйственное

значение. Поэтому при строительстве химических заводов на антикоррозионную защиту зданий и аппаратов расходуется примерно до 10-15% от общей стоимости строительства.

При строительстве зданий и сооружений всегда необходимо знать характер возможных коррозионных воздействий среды на бетон.

Все методы защиты можно объединить в 3 группы:

1. Выбор цемента;
2. Изготовление особо плотного цемента;
3. Применение защитных покрытий.

1. Для бетона, предназначенного для применения в условиях агрессивной среды, должен быть выбран, такой цемент, по отношению к которому данная среда не являлась бы агрессивной.

Для уменьшения сульфатной коррозии применяют сульфатостойкий цемент, который отличается пониженным содержанием S_3A (не более 5%). Если бетон будет эксплуатироваться в условиях действия мягкой воды, то выбирают цемент с 30-50% содержанием минеральных добавок, так называемые пуццолановый цемент, содержащий трепел, диатомит, туф, пемза). Эти добавки содержат активную SiO_2 , которая реагирует со свободной $Ca(OH)_2$, связывая в гидросиликат:

$Ca(OH)_2 + SiO_2 + mH_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$, который в 20 раз менее растворимый, чем $Ca(OH)_2$.

2.3. Чтобы предохранить цемент от проникновения воды в толщу цементного камня применяются гидроизоляционные материалы: обычные битумокартонные или изготавливаемые из асбестового картона изоляции. Однако эти изоляции надежных результатов не дают.

В последнее время в качестве гидроизоляторов применяют специальные цементные штукатурки, т.е. цемент затворяется на 3% водном растворе алюмината натрия.

Лаборатория Харьковского инженерно-строительного института предложила покрывать цементные изделия перхлорвиниловой смолой-водонепроницаема, морозостойка и кислотостойка.

В последнее время в Голландии разработан новый метод повышения качества бетона и железобетонных изделий. Он заключается в обработке готовых изделий в автоклавах под давлением газообразным четырехфтористым кремнием SiF_4 , который соединяясь с $Ca(OH)_2$ образует CaF_2 , растворимость которого меньше растворимости $Ca(OH)_2$. Метод называется акратированием. Механическая прочность акратированного бетонного изделия в 2 раза больше, чем обычного бетона.

Лекция 27

Полимеры

Среди многочисленных веществ встречающихся в природе, резко выделяется группа соединений, которая отличается от других своими особыми физическими свойствами: высокой вязкостью растворов, способностью образовывать волокна, пленки и т.д. К этим веществам относятся: целлюлоза, крахмал, лигнин, белки, ясно, что все эти соединения имеют исключительное значение не только в жизнедеятельности человека, да и само возникновение жизни, очевидно, не могло обойтись без этих соединений. В результате многочисленных исследований проведенных химиками, физиками было установлено, что крахмал, целлюлоза, каучук, природные смолы состоят из молекул гигантов то есть, из макромолекул. Эти вещества и вещества подобные им были выделены в отдельную группу веществ именуемых высокомолекулярные соединения (ВМС). Далее в ходе развития химической промышленности были разработаны пути синтеза ВМС из доступного сырья, так возникли новые отрасли химической промышленности и началось производство синтетического каучука, синтетических волокон, пластмасс, лаков, красок.

Первоначальное использование синтетических материалов, носило характер заменителей природных материалов. Впоследствии когда были открыты принципиально новые методы синтеза ВМС, и стало возможным создание ВМС содержащих наряду с атомами С и Н, атомы других элементов (В, Si, Al, Ti) (элементорганические ВМС) и обладающих уникальными свойствами, стало очевидным что синтетические ВМС являются совершенно незаменимыми материалами. Причем их производство ежегодно растет, достигая цифры 150 млн. тонн (полиэтилен, полипропилен, полистирол).

Значение полимеров в науке и в промышленности можно сравнить разве, что с той ролью, которую в свое время сыграли великие географические открытия. Недаром химию полимеров называют «химическим континентом». Полимеры находят широчайшее применение в самых различных сферах жизни и деятельности человечества: в промышленности и сельском хозяйстве, в науке и технике, во всех видах транспорта. Современная медицина, как и наш повседневный быт не мыслим без использования широкого круга полимерных материалов.

Основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных соединений

Особые свойства ВМС являются следствием большой величины их

макромолекул, которая и определяет отличительные особенности ВМС от НМС. С точки зрения химических свойств нет принципиального различия между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями.

Ряд углеводов, таких как каучук, ПВХ, целлюлоза, дают те же химические реакции, которые характерны для соответствующих низкомолекулярных представителей этих классов. Совершенно по иному обстоят дела при сравнении физических свойств ВМС и низкомолекулярные соединения (НМС). Если для очистки НМС мы можем применить методы перегонки, перекристаллизации и при этом получать относительно чистые вещества, то эти два метода не могут быть применены для очистки ВМС. Далее следует отметить, что даже очень разбавленные растворы ВМС обладают большой вязкостью, что абсолютно не характерно для растворов НМС.

ВМС очень трудно растворяются в обычных растворителях и при удалении их образуются не кристаллы, а пленки обладающие своим набором механических свойств (гибкость, упругость, пластичность и т.д.). Если сравнивать химическую активность ВМС содержащих те же функциональные группы, что и НМС, то следует отметить очень низкую химическую активность ВМС. Большинство химических реакций с ВМС протекают не до конца и происходят они очень медленно.

Все перечисленные выше особенности свойств полимеров связаны с их цепным строением. Именно цепное строение молекул полимеров является их важнейшим свойством, что позволяет дать им следующее определение:

Это особый класс химических соединений, специфика свойств которых обусловлена большой длиной, цепным строением и гибкостью составляющих их макромолекул.

В свою очередь под макромолекулой понимают – совокупность атомов или атомных групп, различных или одинаковых по составу и строению, соединенных химическими связями в линейную и разветвленную структуру, достаточно высокой молекулярной массы.

Наименьшая, многократно повторяющаяся группировка атомов цепи, называется звеном макромолекулы.

Подводя итог сказанному, акцентируем свое внимание на следующем:

I Выделение в отдельную группу соединений, обладающих большим молекулярным весом и изучение их физико-химических свойств.

II. Техническая необходимость производства этих соединений, обладающих уникальными свойствами.

III. Огромное число полимерных соединений - почти 3 млн соединений из 15 млн органических веществ.

IV. 40% химиков работают в области изучения и создания полимеров.

V. Огромное применение полимерных материалов в промышленности 4^{ое} место по потреблению (каменный уголь, металлы, бумага, полимеры).

Эти факторы и привели к созданию науки о полимерах (ВМС)

Определение: ВМС – эта наука о полимерах «поли» много «мер»-частица. Этой науке менее 100 лет, она возникла в 50е годы XX века на стыке органической и физической химии.

История развития ВМС

ВМС известны с давних времен. Это, прежде всего, природные полисахариды, крахмал, декстрин, это натуральный каучук (C₅H₈)_n, это асфальты, природные клеящие материалы, ит.д.

История же искусственных полимеров началась чуть менее 150 лет назад, когда швейцарский химик Шейнбейн, действуя на целлюлозу смесью концентрированных азотной и серной кислот, впервые получил нитроцеллюлозу, растворив полученный продукт в смеси спирт – эфир и затем испарив растворитель был получен целлулоид, использовавшийся в изготовлении киноплёнки, лаков, эмалей. Исторически целлулоид был первой пластмассой, получившей широкое применение еще в конце 19 в. Далее в исторической хронологии, следует получение искусственных волокон – по методу получения которых различают: синтетическое волокно, вискозное, и медно-аммиачное.

Следует также отметить искусственный полимер (фенолформальдегидная смола) впервые полученный в 1904г русским химиком А.М.Настюковым который был назван им формалитом. Позднее эта реакция была открыта бельгийским химиком Бекелендом (материал полученный им назывался бакелитом).

В России производство этого полимера было налажено в 1914г. Очень часто произнося слово пластмассы, мы подразумеваем ВМС, но необходимо помнить следующее: 1. Некоторые пластмассы, например полиэтилен, состоят на 20-60% из ВМС, а остальное составляют так называемые наполнители (древесная мука, стекловолокно, асбест и др.). Назначение наполнителя это изменение свойств пластмассы в нужном направлении (придание механической прочности, твёрдости, огнестойкости и т.д.) в состав пластмассы входят пластификаторы: это вещества придающие полимеру пластичность. Увеличивая количество пластификатора можно получать гибкие, эластичные материалы.

Во многих случаях в композицию пластмасс входят стабилизаторы

это вещества предохраняющие полимеры от разрушения, а также красители, для придания желаемой окраски.

Итак, получение пластмасс происходит по цепочке макромолекула → ВМС → полимер – пластмасса.

Для развития науки о полимерах потребовалась разработка теории строения ВМС и наиболее перспективной (1940 г.) оказалась коллоидная теория, которая рассматривала растворы ВМС как коллоидные растворы. Относительно строения коллоидов было предложено две теории:

Мицелярная (Меер, Марк), которые рассматривали мицеллы как совокупность жестких макромолекул, способных к ассоциации;

Макромолекулярная теория Штаудингера (1953 г.), который считал, что макромолекулы находятся в растворах не в виде мицелл, а в виде самостоятельных частиц, не способных к ассоциации.

Основные положения современной теории строения ВМС (Френкель, Марк, Александров).

Полимерные соединения представляют собой совокупность макромолекул и отличаются друг от друга строением и составом звеньев.

Звенья составляющие макромолекулу совершают непрерывные колебательные движения, что и обуславливает гибкость макромолекул.

Свойства полимеров определяются молекулярной массой макромолекулы, ее строением, химическим составом и природою межмолекулярного взаимодействия.

Основные направления в использовании полимеров.

Создание новых полимеров со свойствами неизвестными ранее.

Среди некоторых следует отметить плутон (выдерживает 210°C), винилон (водорастворимый)

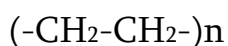
Замена природных материалов, искусственными полимерами.

Модификация уже существующих полимерных материалов.

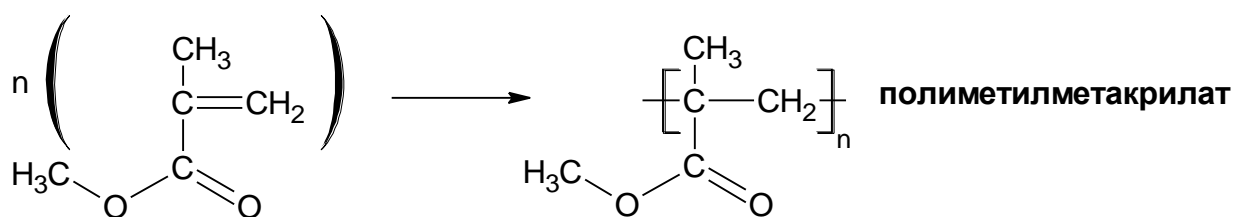
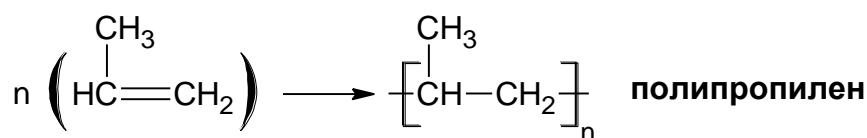
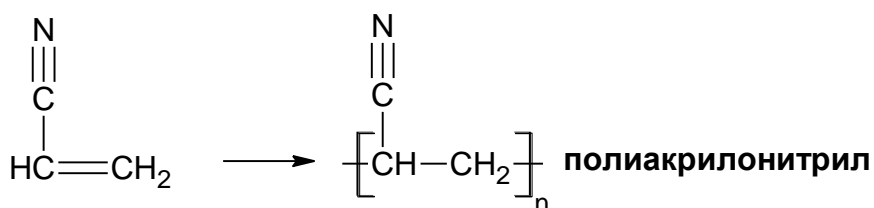
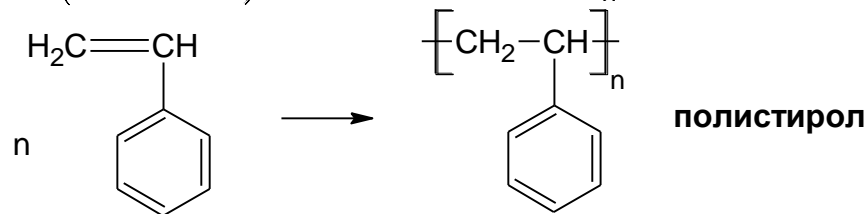
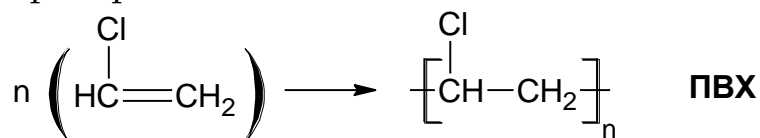
Получение полимеров:

1. Полимеризация это процесс соединения одинаковых молекул, идущий без выделения молекул простых веществ и, образующийся полимер имеет молекулярный вес, равный сумме молекулярных весов реагирующих молекул. Если в образовании полимера участвует несколько различных веществ, то такая полимеризация называется совместной полимеризацией (сополимеризацией).

Мономеры (исходные вещества процесса полимеризации) последовательно соединенные в макромолекулу называются молекулярными звеньями. Число мономерных звеньев в макромолекуле называется степенью полимеризации.



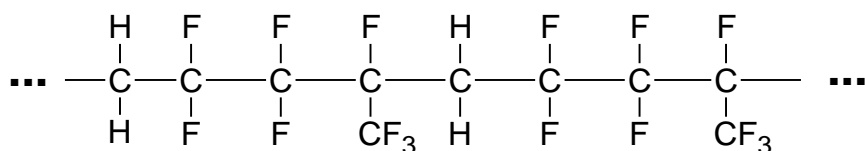
Примеры:



Если полимеризации одновременно подвергать несколько мономеров, то получится полимер, в котором будут поочередно повторяться молекулы то одного мономера, то другого. Этот метод называется сополимеризацией. Этот метод позволяет получать полимеры, обладающие сразу несколькими качествами. Так были получены синтетические каучуки, в которых сочетаются теплостойкость со стойкостью против бензина, износоустойчивость с эластичностью.

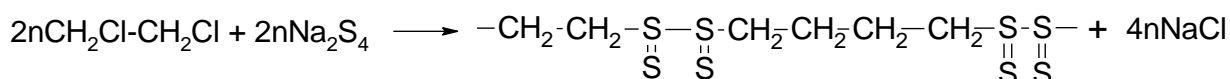
Наибольшее применение в промышленности нашел сополимер гексафторпропилена $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ и винилдифторида и $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, известный под названием вайтон, обладает потрясающей стойкостью к действию агрессивных химических реагентов и растворителей даже при высокой температуре (+200°C)

Устойчив к действию ракетных топлив

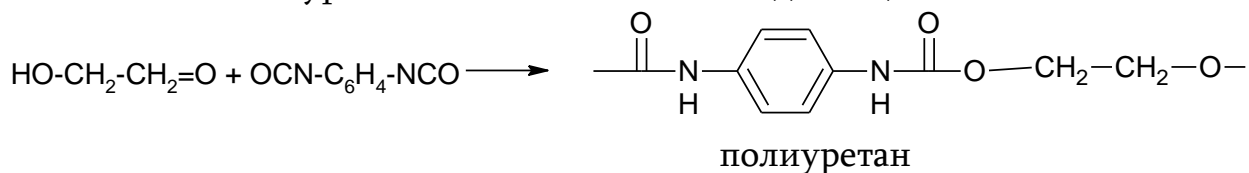


Разновидностью полимеризации является конденсационная полимеризация (молекулы сшиваются в цепочки, теряя часть своих атомов). примером может служить получение тиокола (устойчив к действию растворителей, масел) и получение полиуретана.

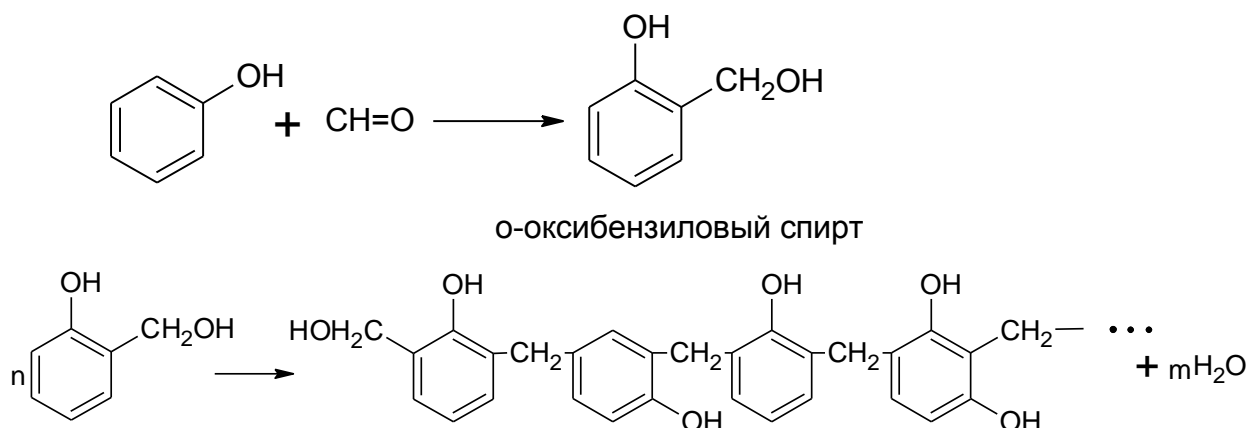
Синтез тиокола из дихлорэтана тетрасульфида

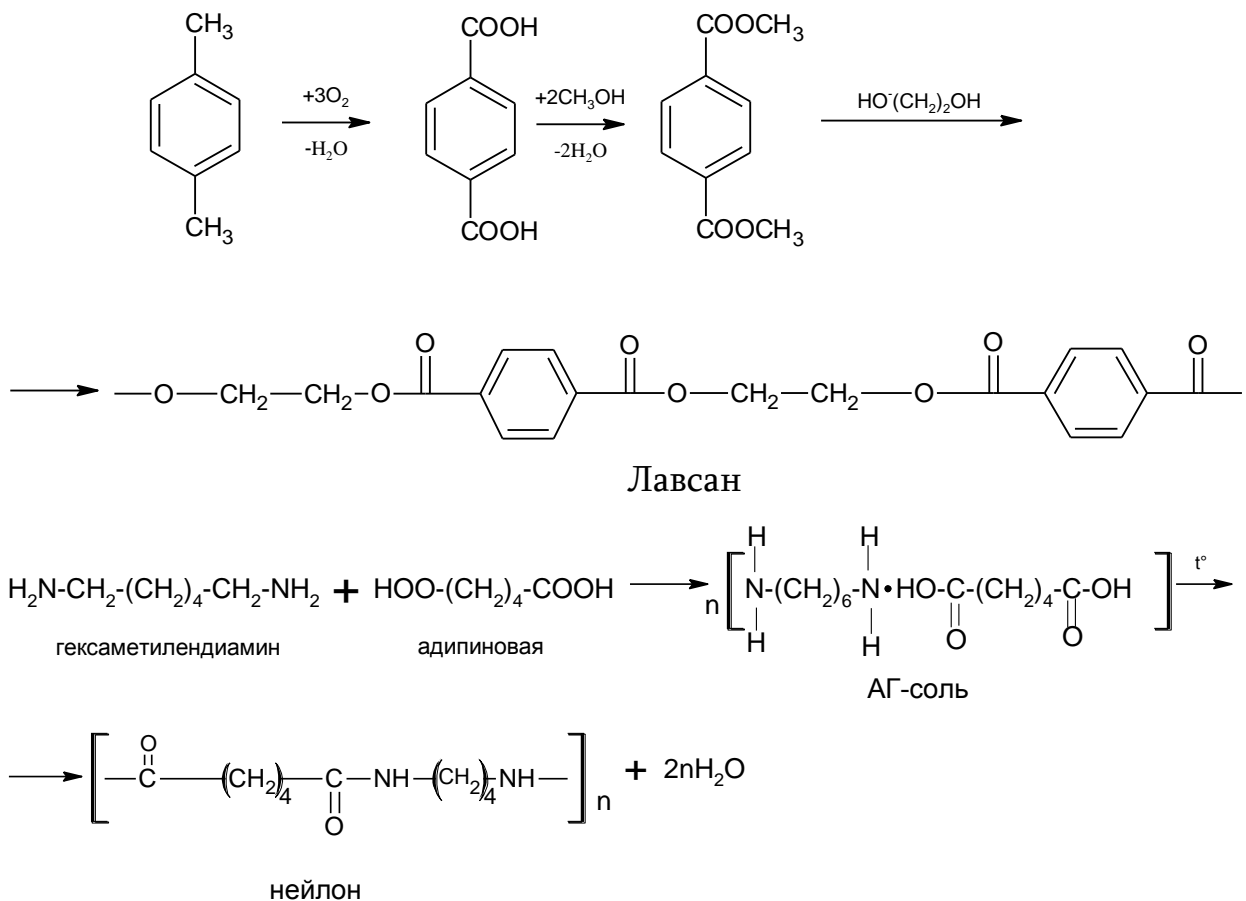


Синтез полиуретана из этиленгликоля и диизоцианата

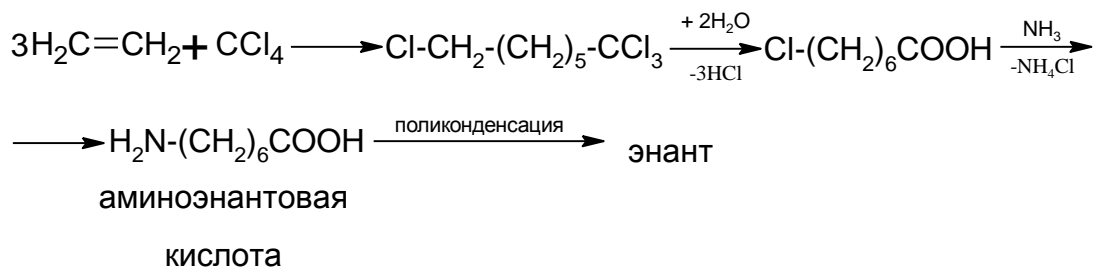


2. Поликонденсация. Это процесс соединения простых молекул происходящих за счет взаимодействия функциональных групп и сопровождающийся выделением простых веществ в виде H_2O , HCl , NH_3 , следовательно, молекулярный вес полимера не будет равен сумме молекулярных весов исходных молекул. В ходе поликонденсации образуются димеры, тримеры, тетрамеры и т.д. Эти промежуточные продукты могут быть выделены на стадиях полимеризации.





Получение энанта (А.Н.Несмеянов, Р.Х.Фрейдлина)



Классификация полимеров

По величине молекулярного веса. Олигомеры $M=500-1000$ уе. Эти соединения не обладают свойствами ВМС, но в тоже время отличаются от Н.М.С. Олигомеры можно разделить на индивидуальные соединения. Плейкомеры это соединения, имеющие $M=1000-5000$ уе Их нельзя разделить на индивидуальные соединения.

Истинные ВМС $M > 5000$ уе

С учетом новых понятий синтез ВМС можно представить следующим образом НМС → олигомеры → полимеры → ВМС

По происхождению синтетические и природные. Природные

полимеры в свою очередь делятся на органические, неорганические (полисиликаты, цеолиты) и элементоорганические (различные силоксаны)

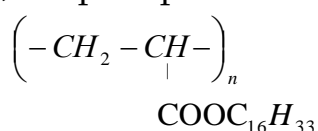
По строению: Полимеры – линейной структуры

разветвленной структуры

сшитые (в плоскости и в пространстве 3^x мерные)

Линейные - основная цепь макромолекул которых состоит из повторяющихся звеньев, соединённых друг с другом в линейную конструкцию. Наглядной моделью макромолекулы линейного полимера может служить достаточно длинное разорванное в одном месте ожерелье.

Разветвленные полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых, в отличие от линейных, содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких атомов до размеров основной цепи. Предельный случай разветвлённых полимеров - звездообразные, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра. К разветвлённым относятся также гребнеобразные полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом звене, например полигексадецилакрилат:



Сшитые или сетчатые полимеры состоят из макромолекул, образующих пространственную сетку, охватывающую весь образец; в сшитых полимерах макромолекулы во многом утрачивают свою индивидуальность. Среди сшитых полимеров различают густо- и редкосшитые, резко различающиеся по своим свойствам. К сшитым иногда относят, так называемые, "лестничные" полимеры, две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене.

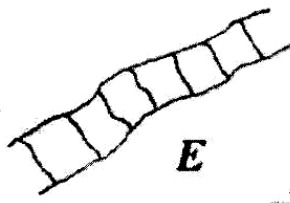
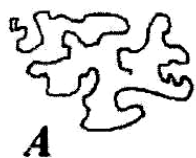


Рис.1. Схематическое изображение макромолекул различной топологии: А - линейный полимер; Б, В, Г - разветвленные; В - звездообразный; Г - гребнеобразный; Д, Е -сшитые; Е - лестничный.

В зависимости от наличия в макромолекулах одного или нескольких различных типов мономерных звеньев различают гомо- и сополимеры, состоящие из одного и минимум из двух (или более) типов звеньев (см. табл. 1).

В свою очередь, сополимеры в зависимости от характера расположения звеньев подразделяют на:

- а) статистические - мономерные звенья в которых расположены неупорядоченно по цепи;
- б) чередующиеся (альтернирующие) со строгим чередованием звеньев в цепи;
- в) блочные (блок-сополимеры) - линейные макромолекулы которых состоят из чередующихся протяженных последовательностей звеньев (блоков), различающихся по составу или строению;

Таблица 1

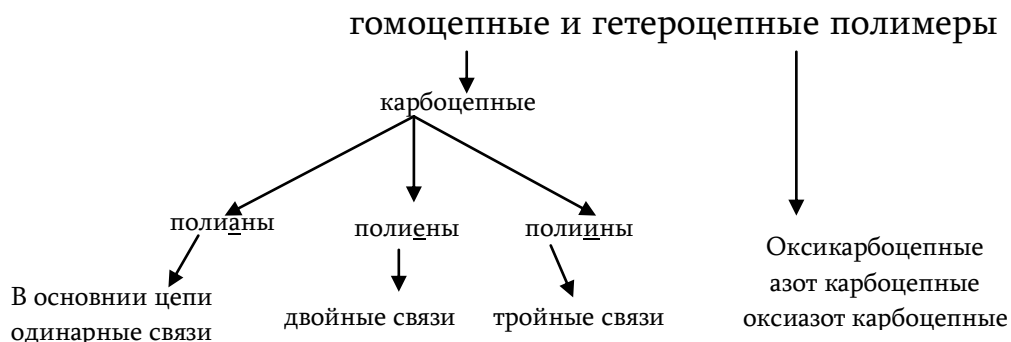
Различные типы сополимеров

Тип полимера	Схема строения макромолекулы
Гомополимер	-А-А-А-А-А-А-А-А- (-А-)п
Сополимер (бинарный)	
а) статистический	-А-В-В-А-В-А-А-В-А-В-В-
б) чередующийся	-А-В-А-В-А-В-А-В-А-В-А-В-
в) блочный	-А-А-А-А-А-А-А-А-А-В-В-В-В-В- -(А)-п-(В)-м
г) привитой	- А-А-А-А-А-А-А-А-А-А-А- I I (В)п (В)т

г) привитые сополимеры, разветвленные макромолекулы которых состоят из нескольких химически связанных последовательностей мономерных звеньев - основной цепи и боковых ответвлений, различающихся по составу или строению.

Существуют и иные принципы классификации полимеров, дополняющие приведенные выше. Так, в зависимости от атомного состава

основной цепи различают гомоцепные (цепь построена из одинаковых атомов) и гетероцепные (цепь построена из разнородных атомов) полимеры, которые, в свою очередь, подразделяют на ещё более узкие подклассы не только по составу основной цепи, но и по типу боковых радикалов.



По применению: Эластомеры (каучуки, резины). Пластомеры (пластмассы, пластики общего назначения)

В соответствии со способом переработки полимеры подразделяются на термопластические полимеры (полимеры, перерабатываемые путем расплава)

Реактопласты – полимеры, получающие в результате сшивания молекулярных звеньев (резина), сшитый полимер не может быть переработан вторично.

В основу ещё одного варианта классификации может быть положено наличие или отсутствие в макромолекулах ионогенных групп. По аналогии с низкомолекулярными электролитами, полимеры, содержащие ионогенные группы, называют полиэлектролитами.

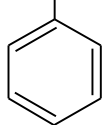
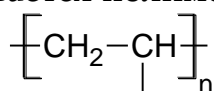
По тоннажу (крупнотоннажные ПС, ПП, ПЭ, ПВХ - сотни тысяч тонн среднетоннажные несколько десятков тыс. тонн, малотоннажные меньше 1000 т.)

Номенклатура тривиальная (торговая) (тефлон), фенопласт, поликарбонаты. Как правило, эти названия не несут информации о строении полимера. Но иногда торговое название дает информации о строении полимера.

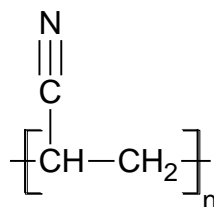
Нейлон 66 – полимер получен из двух мономеров: гексаметилендиамина – 6-число атомов углерода в диамине, вторая 6 – число атомов углерода в адипиновой кислоте

Систематическая номенклатура основана на описании строения составного повторяющегося звена полимерной цепи (СПЗ)

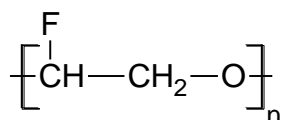
Например, полиэтилен по современной номенклатуре будет называться полиметиленом потому, что СПЗ равна группе CH₂



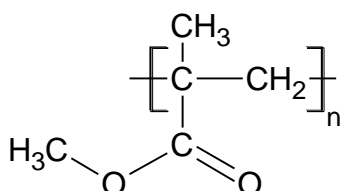
полистирол
и поли-1фенилэтилен



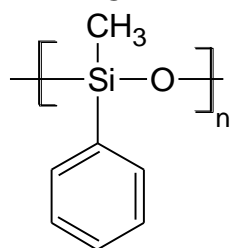
полиакрилонитрил
и поли-1-цианоэтилен



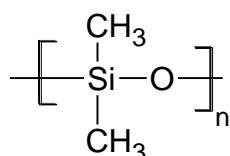
полиоксифторэтилен



полиметилметакрилат
поли-1-метоксикарбанил-1-метилен



полиметилфенилсилаксан
катена полиметилфенилкремний-оксо



полидиметилстаннан
катена полидиметилолово

Лекция 28

Основные характеристики макромолекул

К основным характеристикам высокомолекулярных соединений относятся молекулярная масса (степень полимеризации макромолекул), конфигурация и конформация. Эти характеристики макромолекулы определяют длину цепи, способ её построения и взаимное расположение атомов и групп атомов в цепи.

1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Молекулярная масса, являющаяся одной из основных характеристик любого химического соединения, приобретает в случае

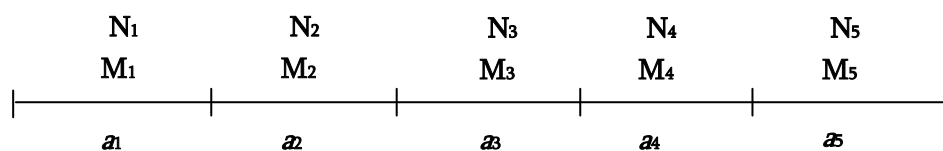
высокомолекулярных соединений особую роль, т.к. она также служит мерой длины цепной молекулы. Последнюю также характеризуют числом повторяющихся звеньев или степенью полимеризации макромолекулы (P), которая связана с молекулярной массой (M) простым соотношением: $M = Pt$, где t - молекулярная масса звена.

Понятия молекулярной массы полимера и низкомолекулярного соединения не адекватны между собой. Это различие связано с тем, что практически все синтетические полимеры, даже предельно очищенные, не являются индивидуальными соединениями в общепринятом смысле, а представляют собой смесь полимер-гомологов одинакового состава, но различных степеней полимеризации, т.е. различных молекулярных масс (т.е. полимолекулярность). (В отличие от синтетических полимеров биополимеры - это индивидуальные соединения, все молекулы которых имеют строго одинаковую молекулярную массу). Фактически для полимеров в отличие от низкомолекулярных соединений не выполняется закон постоянства состава. Нарушение закона постоянства состава для полимеров связано также с тем, что концевые звенья макромолекул отличаются от основных, повторяющихся звеньев цепи. При полимеризации возможны нарушения основной структуры цепи, за счёт боковых разветвлений различной длины. Вклад двух последних причин в сравнении с первой - полидисперсностью, в нарушение закона постоянства состава для полимеров пренебрежимо мал.

Отметим, что понятие молекулярная масса и макромолекула, вообще, теряют свой смысл для сшитых полимеров с пространственной, трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуют густотой (или частотой) сшивки, то есть длиной отрезков цепей между узлами трёхмерной сетки.

Полимолекулярность или полидисперсность синтетических высокомолекулярных соединений обусловлена особым характером реакций их получения. Для полной молекулярно-массовой характеристики полимеров необходимо знание функции их молекулярно-массового распределения (ММР). Различают дифференциальные и интегральные функции ММР, в свою очередь каждая из них может быть числовой или массовой в зависимости от того, используют ли числовую или массовую долю макромолекул.

Представим себе макромолекулу полимера, состоящего из отдельных звеньев $N_1, N_2 \dots N_5$ и имеющих соответственно молекулярные веса $M_1, M_2 \dots M_5$ и массовые доли соответственно $a_1, a_2 \dots a_5$. Очевидно, что среднемассовая молекулярная масса \overline{M}_M полимера будет равна:



$$\bar{M} = M_1 \alpha_1 + M_2 \alpha_2 + M_3 \alpha_3 \dots + M_x \alpha_x$$

$$b = \frac{M_x N_x}{\sum_{i=1}^x M_i N_i} ; \quad \text{где } N_1, N_2, N_3, \dots, N_x \dots N_i \text{ число молекул с массой}$$

$$M_1, M_2, M_3, \dots, M_x \dots M_i$$

$$\bar{M}_M = M_1 \frac{M_1 N_1}{\sum_{i=1}^x M_i N_i} + M_2 \frac{M_2 N_2}{\sum_{i=1}^x M_i N_i} + \dots + M_x \frac{M_x N_x}{\sum_{i=1}^x M_i N_i}$$

$$\bar{M}_M = \frac{\sum_{i=1}^x M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^x M_i N_i}$$

При определении среднечисловой молекулярной массы \bar{M}_r каждая молекулярная масса умножается на отношение количества молекул с этой молекулярной массы $m_1, m_2, m_3 \dots m_x$ к общему числу молекул составляющих данную макромолекулу.

$$\bar{M}_r = M_1 \cdot \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + M_2 \cdot \frac{N_2}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} \dots + M_x \cdot \frac{N_x}{N_1 + N_2 + \dots + N_x}$$

$$\frac{\sum_{i=1}^x M_i N_i}{\sum_{i=1}^x N_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^x \frac{b_i}{M_i}}$$

Для примера рассмотрим полимер, состоящий из десяти фракций с молекулярными массами 10000, 20000, 30000, ..., 100000

$$\bar{M}_M = \frac{(10000 + 20000 + 30000 + \dots + 100000)}{10} = 0,1 \cdot 550000 = 55000$$

$$\bar{M}_r = \frac{1}{0,1 \left(\frac{1}{10000} + \frac{1}{20000} + \dots + \frac{1}{100000} \right)} = 34000$$

Из примера видно, что значения \bar{M}_M и \bar{M}_r не совпадают, это значит, что полимер полидисперсен. Следовательно, степень полидисперсности

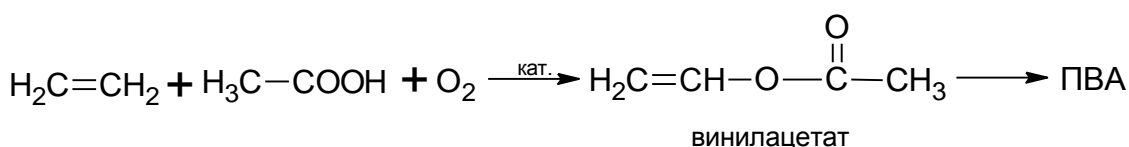
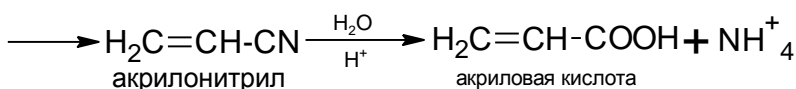
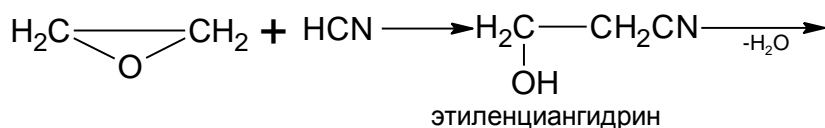
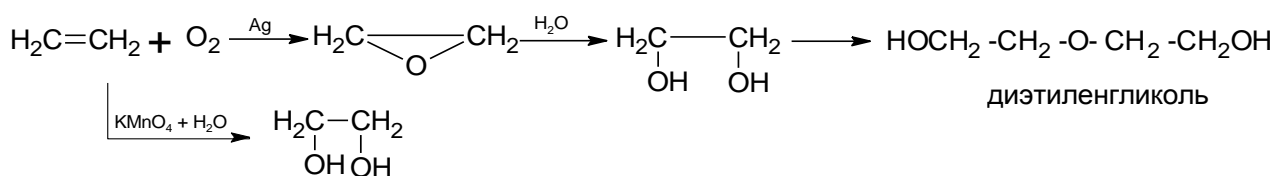
равна $\frac{\bar{M}_M}{\bar{M}_r}$

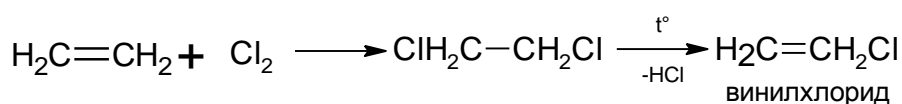
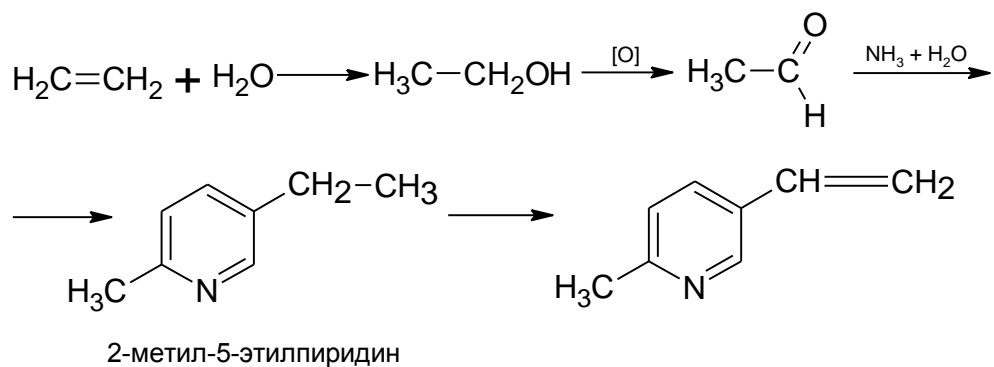
Результаты экспериментального определения полидисперсности полимеров выраженные графически приводят к так называемым кривым распределения (интегральная кривая и дифференциальная кривая).

В случае построения интегральной кривой на оси абсцисс откладывают молекулярную массу или величину пропорциональную ей ($m_1, m_2, m_3 \dots$), а на оси ординат соответствующую массовую долю ($a_1, a_2, a_3 \dots$). Дифференциальная кривая может быть получена графическим дифференцированием интегральной кривой. Для этой цели проводят касательные через точки величин молекулярной массы до пересечения с осью абсцисс.

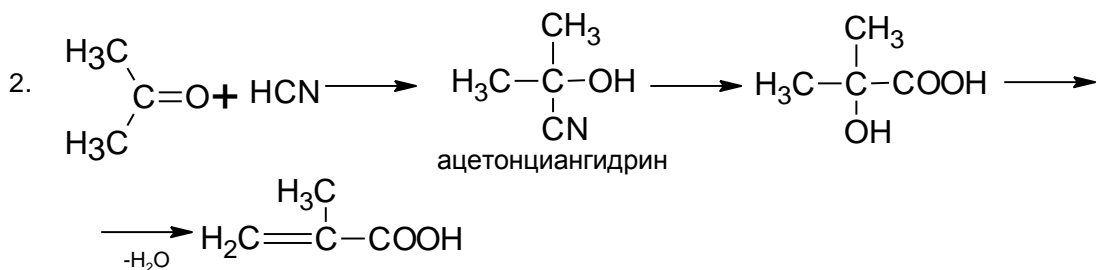
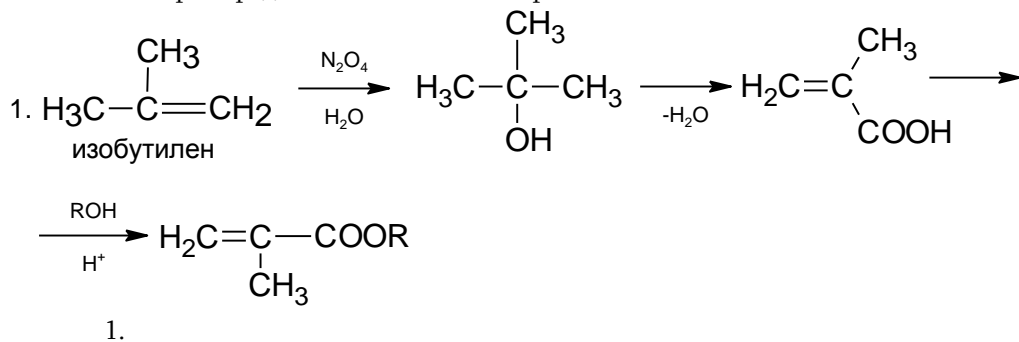
Синтез мономеров. Очевидно, что синтез полимеров состоит из 2х этапов: это прежде всего получение мономеров, а затем полимеров. Мономеры это вещества молекулы которых, взаимодействуя между собой, образуют макромолекулы. Для протекания подобных реакций необходимо чтобы исходная молекула содержала, кратные связи, неустойчивый цикл или реакционно-способные функциональные группы. Наиболее важными видами сырья для получения мономеров служат: нефть, природный газ, продукты сухой перегонки каменного угля.

Этилен, пропилен, изобутилен могут быть использованы напрямую для получения полимеров, а могут быть переработаны в другие мономеры.

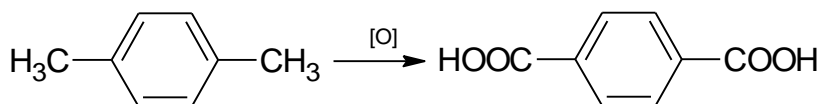




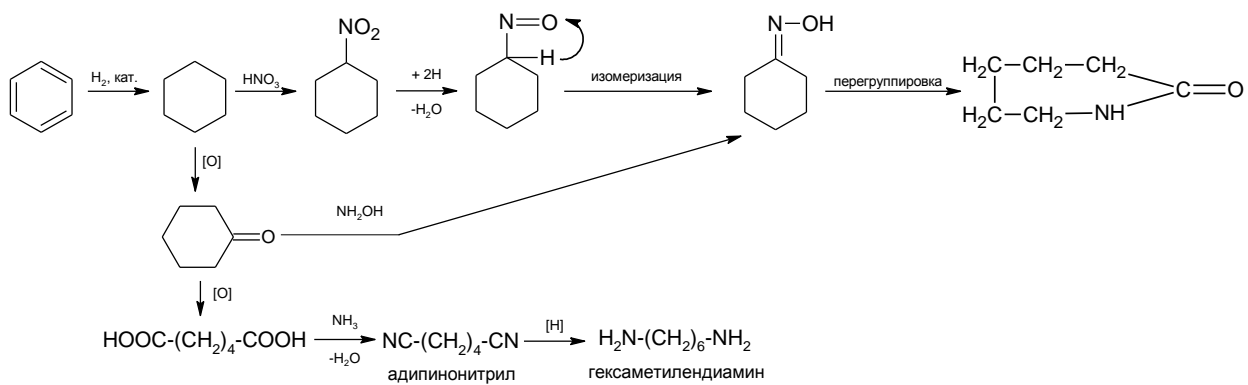
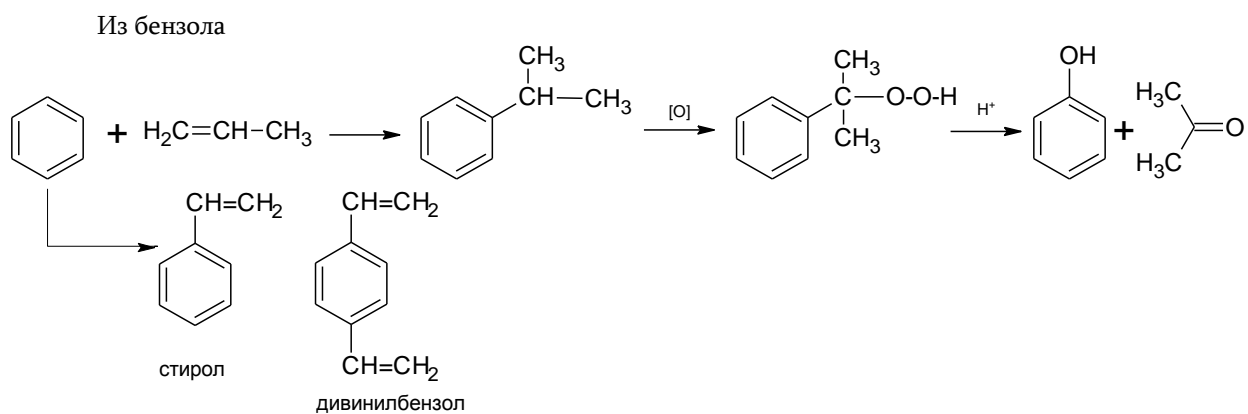
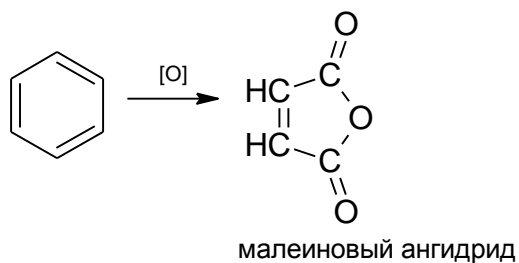
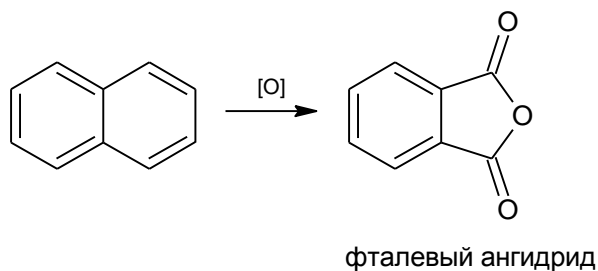
Большой интерес представляет синтез метакриловой кислоты



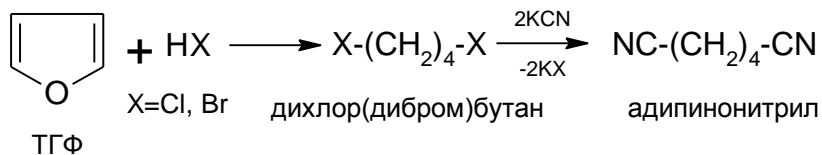
При окислении п-ксилола получают п-терефталевую кислоту



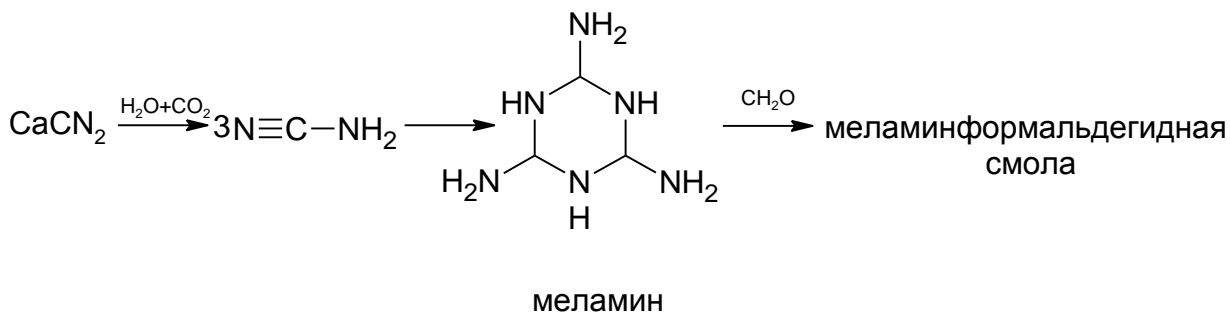
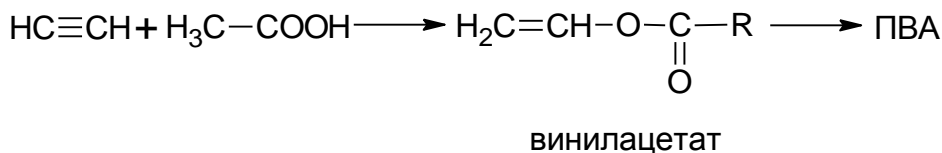
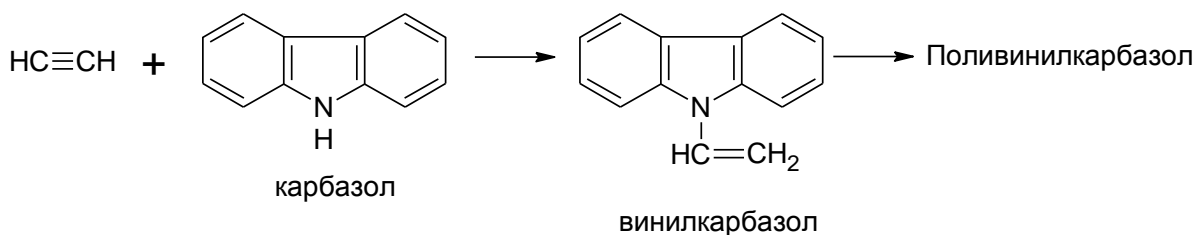
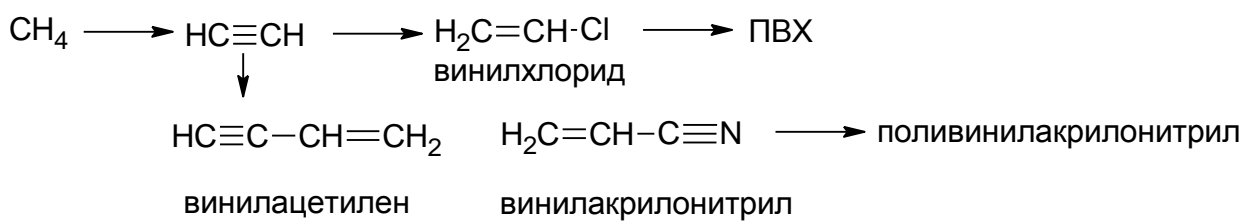
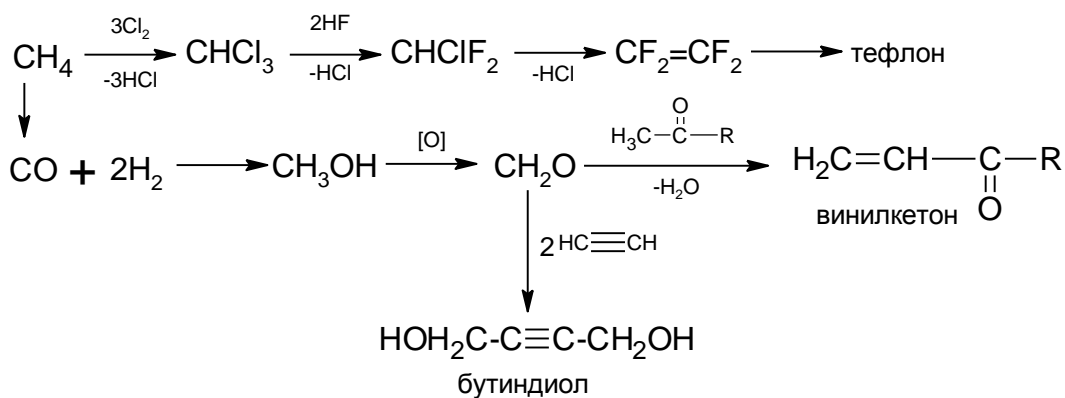
Из нафталина получают фталевый ангидрид



Сырьем для получения адипонитрила и адипиновой кислоты может служить ТГФ



Переработка метана



Лекция 29

Классификация методов в аналитической химии

Аналитическая химия представляет собой один из разделов химии. Предмет химии – это химические элементы и их соединения, она изучает процессы превращения одних веществ в другие.

Аналитическая химия также занимается исследованием этих процессов, но в отличие от других разделов химии, **имеет своей главной задачей установление химического состава веществ**. Задачей аналитической химии является определение содержания тех или иных веществ в исследуемой системе наиболее быстрыми, точными и рациональными методами.

В зависимости от поставленных задач установления химического состава различают два вида анализа – качественный и количественный.

Задача качественного анализа – обнаружить, какие элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала. Целью количественного анализа является определение количественного соотношения между компонентами, найденными при качественном анализе. Как правило, **качественный анализ предшествует количественному анализу.**

Аналитическая химия тесно связана с различными областями науки и производства и играет важную роль в развитии этих наук и в производственной деятельности человека.

Каждая область науки и производства ставит перед **аналитической химией** свои специфические **задачи**.

Остановимся на некоторых из них.

В медицине большое значение имеет качественное и количественное определение отдельных элементов, которые входят в состав тканей живых организмов. В основу диагностики, клиники, профилактики заболевания в медицине лежат данные химического анализа (анализ крови, мочи желчного сока и т.д.).

Выплавка чугуна и стали связана со знанием содержания железа в руде, содержания вредных примесей – S, H, As в руде и в готовой продукции. Эти сведения дает аналитическая лаборатория завода.

Анализы последних ископаемых дают возможность общие запасы элементов и выводы об экономической выгоды разработки месторождений.

Велика роль аналитической химии для сельского хозяйства. Для культивации почв (расход извести, гипса, внесения азотных, фосфорных,

калийных удобрений) агроном должен иметь точный химический состав почвы.

В последние годы резко расширилось производство и применение пестицидов, гербицидов, микроудобрений и комплексных минеральных удобрений в сельском хозяйстве, которые являются ядовитыми для организма человека. В связи с этим повысилась роль аналитической химии в анализе почвы, растений, воды, т.е. в защите окружающей среды.

В связи с применением различных ядохимикатов в сельском хозяйстве пищевые продукты, получаемые из обработанных ими растений, содержат опасные для здоровья количества токсичных соединений.

Нередко возникает необходимость анализа пищевых продуктов на содержание различных элементов (Cu, Pb, As) и органических соединений, определение сахара в консервной промышленности и в продуктах общественного питания (желе, компоты, торты), определение качества продуктов перед приготовлением пищи (определение влаги в растительных маслах, определение NO_3^- в овощах и т.д.).

Успешное решение этих вопросов возможно только при наличии высокочувствительных и простых аналитических методов определения.

Каковы основные *задачи* или *проблемы* современной аналитической химии?

1. Первая задача – разработка *методов обнаружения и определения микроколичеств элементов и веществ, т.е. снижение предела обнаружения.*

Пример: Ti и Cr долгое время считали хрупкими металлами, которые нельзя ковать и прокатывать, а недавно установлено, что эти металлы в очищенном состоянии пластичны, и что их хрупкость обусловлена наличием незначительных примесей посторонних элементов.

Германий является одним из основных материалов для изготовления полупроводниковых приборов в радиотехнической промышленности, однако он утрачивает свои полупроводниковые свойства, если на 10 млн атомов Ge приходится более одного атома P, As, Sb. Электронная техника, радиотехническая промышленность и другие отрасли народного хозяйства ставят сейчас очень сложные задачи, в ближайшие годы необходимо определить концентрации до $10^{-100}\%$ примесей, т.е. необходимо находить 1 атом элемента в присутствии десятков миллиардов атомов другого элемента.

2. Одной из важных проблем современной аналитической химии является *разработка методов анализа органических веществ.* В последние годы возникло много новых производств, вырабатывающих пластмассу, полимеры, элементоорганические соединения, биологически активные и

фармацевтические препараты, пестициды. Для этих производств необходимы надежные методы анализа сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

3. Третья проблема – **проблема точности анализа**. Особо точные анализы нужны при анализе ядерного горючего – урана или плутония.

4. Все большее значение приобретают экспрессные (быстрые) **методы анализа**. Один из путей ускорения анализа – это переход к автоматизированным приборам. Часто узким местом в отношении времени анализа становится не сам анализ, а отбор пробы, ее подготовка и транспортировка. До сих пор **медленной стадией процесса была обработка результатов**. Сейчас для этой цели выпускаются и широко используются некоторыми ЭВМ, встроенные в аналитический прибор.

5. **Анализ без разрушения образца.**

В ряде случаев существенной задачей аналитической химии становится получение данных о химическом составе образца без его разрушения, т.е. без растворения, сплавления, растирания. Это относится к анализу археологических объектов и объектов судебной экспертизы. Во время Великой Отечественной войны нужно было определять из каких сплавов сделаны образцы трофейного оружия, причем без разрушения объекта. Профессор Н.А. Тананаев придумал для этого так называемый «бесстружковый метод анализа». Поверхность металла очищали от грязи и окалины, обрабатывали каплей для анализа. В настоящее время анализ без разрушения (недеструктивный) можно выполнять радиоактивным методом, используя радиоактивные изотопы. В создании недеструктивных методов аналитическая химия находится еще в начале пути и несомненно должны быть созданы новые приемы анализа без разрушения, прежде всего **физические методы**.

6. **Анализ микрообразцов и дистанционный анализ**. Интересным направлением аналитической химии является разработка методов анализа очень малых проб.

Примеры: налет на поверхности металла, следы краски крови на одежде подозреваемого в преступлении.

Дистанционный анализ без непосредственного контакта аналитика с анализируемым объектом необходим, когда мы имеем дело с очень токсичными или высокорadioактивными веществами. В этом направлении имеется ряд сдвигов. Разработаны методы анализа воды в глубокой скважине, метод анализа океанической воды на глубине без доставки проб. Анализ космических объектов также проводится дистанционно.

Классификация методов количественного анализа.

Все применяемые ныне методы анализа можно разделить на 3 группы:

1. химические методы;
2. физико-химические;
3. физические методы.

К химическим методам относятся:

1. весовой анализ (гравиметрический);
2. объемный анализ (титриметрический);
3. газовый анализ.

Эти методы, в общем, называются классическими. Химические методы основаны на применение химических реакций, протекающих с образованием осадков, изменением окраски растворов или с выделением газов.

1. *Весовой анализ*

Сущность весового метода анализа выражается в следующем: точно отвешивают некоторое количество (навеска) твердого анализируемого вещества, растворяют в воде или кислоте и осаждают определяемый ион соответствующим реактивом – осадителем.

Полученный осадок отфильтровывают, промывают от посторонних примесей, высушивают или прокаливают и точно взвешивают. По весу осадка вычисляют количество и процент определяемого элемента.

2. *Объемный анализ*

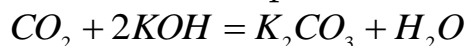
Объемный метод анализа основан на точном измерении объема раствора определяемого элемента и объема раствора реактива известной концентрации, расходуемого на реакцию с определяемым веществом. Метод заключается в том, что к раствору определяемого вещества постепенно прибавляют раствор реактива известной концентрации (титрование). Титрование продолжают до полного реагирования вещества, т.е. до тех пор, пока его количество не станет эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого вещества. Момент окончания реакции называется точкой эквивалентности. Точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов, которые изменяют свою окраску в момент окончания реакции.

Методы объемного анализа делят на группы?

1. Методы нейтрализации или методы кислотно-основного титрования
 2. Методы окисления – восстановления
 3. Методы комплексообразования
 4. Методы осаждения
- #### 3. *Газовый анализ*

Газовый анализ представляет собой определение отдельных газов в газовых смесях при пропускании их через специальные реактивы, способные поглощать те или иные газы. О количестве определяемого газа судят по уменьшению объема газовой смеси или по увеличению веса реактива, поглотившего газ.

Пример: CO_2 поглощает KOH с образованием K_2CO_3 :



По увеличению веса KOH находят вес поглощенного CO_2

1. Методы нейтрализации или методы кислотно-основного титрования

В основе этого метода лежит реакция нейтрализации, т.е. взаимодействие между ионами H^+ и OH^- с образованием H_2O :



Методом нейтрализации определяют количество кислот, оснований, солей. Точку эквивалентности при методе нейтрализации устанавливают по изменению окраски индикатора, добавленного в титруемый раствор.

2. Методы окисления – восстановления

Эти методы основаны на применении окислительно-восстановительных реакций, протекающих между определяемым веществом и рабочим титрованным раствором.

В зависимости от того, какое вещество используется в качестве рабочего титрованного раствора методы окисления – восстановления получили соответствующие названия. Наиболее часто применяются следующие из них:

а) перманганатометрия

В основе этого метода лежат реакции окисления, производимые KMnO_4 , который в сернокислой среде является сильным окислителем. Индикатором в этом методе является сам раствор KMnO_4 .

б) иодометрия

Рабочим титрованным раствором служит раствор I_2 в KI . Свободный иод в реакциях с восстановителями ведет себя как окислитель, а ион I^- как восстановитель. Индикатор в иодометрии – крахмал.

в) хроматометрия, бихроматометрия

Рабочим титрованным раствором служит $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который в сернокислой среде является сильным окислителем. Индикатором в хроматографии – дифениламин, дифениламиносульфо кислота, фенилантраниловая кислота.

3. Методы осаждения

К этим методам относят объемные определения, основанные на

применении реакций, в которых определяемые элементы дают труднорастворимые осадки. В качестве рабочего титрованного раствора используют $AgNO_3$ (аргентометрия), роданид аммония NH_4SCN (роданометрия).

4. Метод комплексообразования

Метод основан на использовании реакций, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реактивами, называемыми комплексонами.

Химические методы анализа дают возможность определять количественный состав самых разнообразных веществ. Однако они имеют ряд **недостатков**:

1. При анализе сложных смесей определяемую составную часть необходимо отделять от посторонних ионов, что связано с большими трудностями. Особенно трудно отделять вещества с близкими свойствами.

2. Химический анализ, как метод контроля производства, должен выполняться настолько быстро, чтобы на его основе можно было регулировать технологический процесс. Химические же методы выполняются в течении длительного времени.

3. Невысокая чувствительность химических методов делает их бессильными при определении незначительного количества примесей порядка $10^{-6}\%$, не говоря о порядке $10^{-10}\%$.

Физико-химические методы анализа

Характерной особенностью физико-химических методов, в отличие от обычных химических, является то, что в них используются не только взаимодействие веществ с тем или другим реактивом, но и взаимодействие **электрического тока с веществом**. В этом отношении физико-химические методы близки к физическим. Например, по электропроводности раствора HCl можно непосредственно рассчитать ее концентрацию. Такой метод называется **кондуктометрией**. Измерить электропроводность можно, не проводя химических реакций, поэтому **кондуктометрия относится к физическим методам**. Однако подобные методы пригодны только для анализа стандартной продукции, когда качественный состав материалов не изменяется. Если же в растворе наряду с HCl появится, например, $NaCl$, то определение кислотности на основании электропроводности приведет к неправильным результатам. В этом случае испытуемый раствор титруют щелочью и записывают электропроводность как функцию количества прибавленной щелочи. По перегибу кривой титрования можно найти

точку эквивалентности и рассчитать количество HCl не из данных электропроводности, а по количеству затраченной щелочи. Такой метод называется **кондуктометрическим титрованием**. Он основан на химической реакции, поэтому относится к **физико-химическим методам**.

Аналогично различают потенциометрию (физический метод) и потенциометрическое титрование (физико-химический метод).

Физико-химические методы анализа широко применяются не только для исследовательских работ и производства анализов, но и для автоматизации технологических процессов в химической, фармацевтической, металлургической, пищевой, парфюмерной и других отраслях промышленности.

1. **Высокая** чувствительность физико-химических методов анализа делает их незаменимыми в производстве веществ высокой и сверхвысокой чистоты, необходимых современной науке и технике. Здесь применяются методы, обеспечивающие надежные определение 10^{-8} - 10^{-9} % примесей.

2. Преимуществом этих методов анализа является также **быстрота определения**.

3. Возможность определения, используя **очень малые количества вещества**.

4. Возможность применения этих методов для телеметрических определений в околоземном и космическом пространстве делают эти методы особенно ценными в век проникновения человека в космос.

5. И наконец, очень важно то, что многие из физико-химических методов позволяют производить анализ **без предварительного разделения** веществ, подлежащих определению.

Наиболее широко применяются две группы физико-химических методов:

I – оптические

II – электрохимические

I. В оптических методах анализа используются связь между оптическими свойствами системы:

1. светопоглощением

2. светорассеянием

3. преломлением света

4. вращение плоскости поляризации света и ее составом.

В эту группу входят следующие методы анализа:

1. Спектральный анализ

2. фотометрический анализ

3. нефелометрический и турбодиметрический анализ

4. рефрактометрический анализ
5. Полярометрический анализ
6. Люминесцентный анализ.

1. Спектральный анализ

Эмиссионный спектральный анализ представляет собой **метод определения качественного и количественного химического состава вещества по спектрам излучения атомов и молекул.**

Спектры излучения атомов наблюдают на специальных оптических приборах. **Исследуемые пробы сжигают при высоких температурах** в таких источниках энергии, как газовое пламя, **электрическая дуга**, высоковольтная искра. **При сжигании проб происходит испарение и диссоциация исследуемых веществ на атомы и ионы, которые, находясь в возбужденном состоянии, дают спектры излучения.** Каждый элемент обладает специфичным спектром излучения, с характерными линиями определенной длины волны. Установление этих линий в спектре проб позволяет определять их качественный состав. Сравнивая интенсивность спектральных линий элементов в пробе с интенсивностью тех же линий в спектре эталонов (стандартов) с известной концентрацией определяемых элементов, производят количественные измерения состава проб.

В спектральных методах анализа применяют следующие типы приборов:

1. Стилоскопы – визуальные приборы для качественного и полуколичественного анализа.

2. Обычные спектрографы, фиксирующие спектр на фотоплатсинке, после чего пластинку проявляют, а затем интенсивность почернения линий измеряют микрофотометром.

3. Приборы с фотоэлектрическим устройством (квантометры), где интенсивность линий, испускаемых пламенем во время сжигания пробы, измеряется при помощи фотоэлемента.

Некоторые приборы с фотоэлектрическим устройством позволяют одновременно сравнивать интенсивность линий определяемой примеси и стандарта. Анализ сложных материалов, например, определение 5-12 примесей в стали, выполняется за несколько минут. **Основная особенность спектрального анализа заключается в том, что можно быстро, без предварительной подготовки получить результаты одновременно для нескольких элементов.** Обычно метод применяется для определения примесей 1-0,001 % в материале.

К недостаткам спектрального анализа

1) относится то, что интенсивность линий зависит от основного материала и от примесей, влияющих на возбуждение атомов в пламени.

Так, например, при одинаковых физических условиях интенсивность линий бора в медных сплавах в десятки раз больше, чем в железных сплавах. Поэтому обычно спектральный анализ применяется для анализа более или менее стандартной продукции

2) Чувствительность определения некоторых металлов, а особенно неметаллов, недостаточна.

2. Фотометрический анализ

Метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения световых потоков при их прохождении через исследуемый и стандартные растворы, называется колориметрическим методом анализа. Если для измерения светопоглощения применяют фотоэлемент со светофильтром, то прибор называют электрофотокolorиметром (ФЭК), а метод анализа фотометрическим.

Различают спектрофотометрический и фотометрический методы анализа. Спектрофотометрический метод основан на измерении в монохроматическом потоке света (свет определенной длины). Фотометрический метод основан на измерениях в не строго хроматическом пучке света.

Сущность фотометрических методов анализа состоит в следующем: определяемый компонент при помощи химической реакции переводят в окрашенное соединение, после чего каким-либо способом измеряют интенсивность окраски.

3. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа

Нефелометрический и турбидиметрические методы анализа состоят в том, что определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, которое находится в виде взвеси и измеряют интенсивность рассеянного света или ослабление светового потока этой суспензии.

Нефелометрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, возникающего вследствие рассеяния падающего на взвесь света.

Турбидиметрический метод основан на измерении ослабления светового потока, прошедшего через суспензию.

При нефелометрии измеряют интенсивность рассеянного света (I_p) в направлении, перпендикулярном к направлению первичного пучка (рис.1).

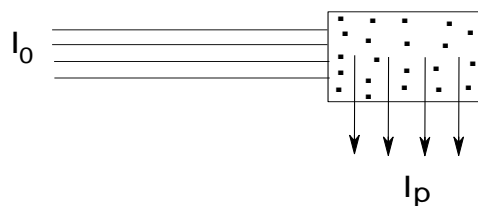


Рис.1.

При турбидиметрических определениях измеряют интенсивность света (I), выходящего из кюветы в направлении падающего пучка света (рис.2).

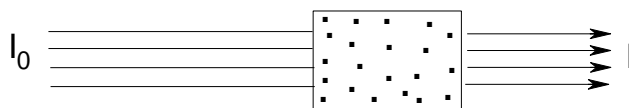


Рис.2.

В нефелометрических и турбидиметрических методах анализа используются реакции осаждения. Основные требования к реакциям, которые применяются в этих методах:

- а) продукт реакции должен быть практически нерастворимым;
- б) продукт реакции должен находиться не в виде осадка, а в виде взвеси (суспензии).

С помощью этих методов можно определить малое содержание многих ионов (100 мг на 1 л и менее), которые образуют малорастворимые соединения.

Недостатки:

1. Очень трудно добиться, чтобы в стандартном и в испытуемом растворах получались частицы одинакового размера.
2. Кроме того влияет форма поверхности частиц. Поэтому получение воспроизводимых результатов затруднено. Вследствие этого нефелометрические и турбидиметрические методы применяют редко.

4. Рефрактометрия

Основана на определении показателя преломления исследуемого вещества. Между показателем преломления и концентрацией вещества существует определенная зависимость, на которой и основан и рефрактометрический метод анализа.

5. Полярометрический метод анализа

Полярометрический метод анализа основан на измерениях, связанных с явлением поляризации света. «Поляризация» означает приобретение полярности. Термин «поляризация» может означать и возникновение направленности.

Плоскость, проходящая через линии, соответствующие направлению

ориентированных колебаний и направлению распространения световой волны, называют плоскостью колебаний, перпендикулярную ей плоскость называют плоскостью поляризации.

Поляриметрическим анализом называется метод, основанный на зависимости угла вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света от концентрации в растворе оптически активного вещества.

Оптически активными называют вещества, прохождение через которые плоскополяризованного света связано с так называемым вращением плоскости поляризации, с поворотом на определенный угол.

Величина угла вращения плоскости поляризации оказывается при этом тем больше, чем больше число молекул вещества встречается в растворе на пути поляризованного светового луча. Следовательно, величина угла вращения зависит от концентрации данного оптически активного вещества в растворе и от расстояния от одной стенки сосуда до другой по линии распространения светового луча.

Поляриметрический метод анализа широко применяется в сахарной, фармацевтической промышленности, в производстве масел и жиров.

6. Люминесцентный метод анализа

Способность атомов и молекул поглощать энергию, поступающую к ним извне, вызывает новое энергетическое состояние вещества, которое называется возбужденным.

Как правило, большинство твердых веществ при сильном нагревании светятся. Такое свечение раскаленных тел называют температурным или тепловым излучением данной температуре поглощает тело, тем они больше излучает.

У некоторых веществ наблюдается свечение и без нагревания при комнатной температуре, которое называют холодным свечением или люминесценцией. В отличие от температурного люминесцентное излучение является неравновесным и продолжается относительно долгое время после прекращения действия внешнего возбуждающего фактора.

Все люминесцирующие вещества имеют общее название люминофоры. Вещества, поглощающие лучистую энергию, испускают ее в виде светового же излучения. Это явление носит название фотолюминесценции. Испускание света люминесцирующим веществом может следовать непосредственно за возбуждением и прекращаться сразу же после удаления источника возбуждения. Такой вид люминесценции называется флуоресценцией.

Люминесцентный анализ, основанный на наблюдении

фотолюминесценции, а именно флуоресценции имеет наибольшее практическое применение в аналитической химии.

Электрохимические методы основаны на взаимодействии вещества с электрическим током и обратно. Методы количественного электрохимического анализа делятся следующим образом:

1. Электровесовой анализ

Определяемый элемент выделяют электролизом, чаще всего осаждают на катоде, затем электрод взвешивают. Метод применяют главным образом, для определения некоторых основных компонентов сплавов, цветных металлов. Метод характеризуется высокой точностью, однако полное осаждение требует длительного времени.

2. Потенциометрическое титрование

Метод основан на титровании с применением специально подобранного индикаторного электрода. Этот метод применяется для анализа окрашенных или мутных растворов, для анализа смесей нескольких близких по свойствам компонентов.

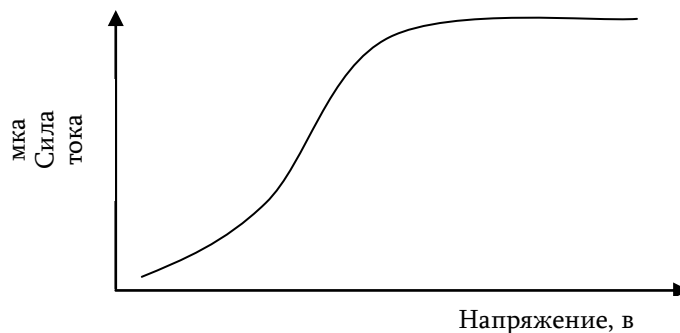
3. Кондуктометрическое титрование

Метод основан на титровании, конец которого определяют по перегибу кривой зависимости электропроводности от количества, прибавленного титрованного рабочего раствора. Присутствие посторонних электролитов уменьшает чувствительность и точность метода.

4. Полярографический анализ

Для определения металлов в этом случае погружают в раствор два электрода. Анод берется с постоянным потенциалом и с большой поверхностью, а катод с малой поверхностью, чаще всего катодом служит капля ртути, вытекающая из капилляра.

Постепенно увеличивают напряжение на электродах. При этом ток почти не идет, затем начинается электровыделение металла и сила тока растет до известного предела и зависит от концентрации определяемых ионов, таким образом предельная сила тока позволяет рассчитать концентрацию определяемого иона металла. Метод применяется, главным образом, для определения микроколичеств цветных металлов при анализе руд и сплавов.



5. Ампериметрическое титрование

Индикаторным электродом при данном титровании служит полярографическое устройство. Это титрование можно рассматривать так же, как вариант потенциометрического титрования, отличающийся тем, что применяется микроэлектрод с наложенным напряжением. Метод применяется обычно в тех случаях, когда трудно подобрать подходящий индикаторный электрод для потенциометрического титрования.

6. Кулонометрическое титрование

Метод основан на измерении количества электрического тока, затрачиваемого на реакцию с определяемым компонентом. Метод только формально называется титрованием, так как здесь не применяют бюреток и титрование рабочих растворов.

О количестве вещества судят по количеству затраченного электрического тока. Трудности заключаются в том, что мешают побочные реакции. Метод применяется при определении микроколичеств компонентов.

7. Хроматографический анализ

Основан на том, что даже близкие по свойствам или по строению вещества различно поглощаются сорбентами. При фильтровании анализируемого раствора через трубку (колонку) наполненную сорбентом, происходит избирательная адсорбция: сильно сорбирующиеся вещества поглощаются в верхней части колонки, а слабее сорбирующиеся продвигаются дальше.

Новая система безопасности дает гарантию в 98%

Система «Сибскан» не имеет аналогов в мире. Аппарат представляет собой полностью автоматизированную, компактную систему, предназначен для обнаружения спрятанных в теле и в одежде человека взрывчатых веществ, оружия, драгоценных камней, стеклянных и пластиковых ампул и способен просканировать 100 человек в час.

Особый интерес вызывает аппарат американской фирмы «GE»,

предназначенный для выявления взрывчатых веществ. В нем человек обдувается воздухом, который поднимается снизу в верхнюю часть аппарата.

Воздух увлекает за собой все мельчайшие частички и исследуется газоанализатором. Подобных установок, в мире сегодня несколько штук, и они позволяют намного сократить участие персонала в досмотре.

Впрочем, человеческий фактор совсем исключить нельзя. А человек – не машина, и ему свойственны усталость и потеря концентрации внимания. Поэтому для постоянного контроля на всех интроскопах установлена программа под названием «Tipnet». Время от времени она «подбрасывает» сидящему за интроскопом инспектору подозрительные и запрещенные к провозу колющие, режущие предметы, оружие и даже взрывчатые вещества. Если на экране монитора появляется пистолет или нож, и инспектор вовремя реагирует, то появляется надпись, что это была проверка. Если не отреагировал, то данные об этом моментально поступают начальнику отдела. К нему приходят не только отрицательные, но и положительные результаты подобных тестов за каждый день, неделю, месяц.

Для обнаружения следов взрывчатых веществ и наркотиков в «Домодедово» в последнее время используют зарубежный прибор Ionscan Model 400B.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольхин В.В. «Общая химия. Основной курс», СПб, «Лань», 2008.
2. Вольхин В.В. «Общая химия. Специальный курс», СПб, «Лань», 2008.
3. Вольхин В.В. «Общая химия. Избранные главы», СПб, «Лань», 2008.
4. Карякин Н.В. «Основы химической термодинамики», М., «Академия», 2008.
5. Н.Л.Глинка «Общая химия», М., «Интеграл-Пресс», 2008.
6. Б.В.Некрасов «Основы общей химии», СПб, «Лань», 2003.
7. Н.В.Коровин «Общая химия», М., «ВШ», 2008.
8. О.С.Зайцев «Химия», М., «Академия», 2008.
9. Краснов К.С., Н.С.Воробьев, И.Н. Годнев и др. «Физическая химия» том 1,2. М., «ВШ», 2009.
10. Ахметов Н.С. «Общая и неорганическая химия», М.; «Высшая школа», 2001.
11. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. «Общая и неорганическая химия», М.; «Химия», 2000.
12. Глинка Н.Л. «Общая химия», Л., «Химия», 1992.
13. Зайцев О.С. «Химия», Москва, 2008.
14. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: «Химия», 1976 г.-512 с.
15. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия.- СПб.:«Лань», 2008.-336 с.
16. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. -М.: «Академия», 2007. -240 с.
17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: «Химия»,1988. -464 с.
18. Курс химии. Ч.II. под редакцией Киреева. -М., «ВШ», 1975.
19. Курс химии. Ч.II. под редакцией Киреева. -М., «ВШ», 1968.
20. Воробьев В.А. Строительные материалы. -М., «ВШ», 1979.
21. Домокеев А.Г. Строительные материалы. -М., «ВШ», 1989.
22. Горчаков А.Г., Баженов Ю.М. Строительные материалы. -М., «Стройиздат», 1986.
23. Микульский В.Г. и др. Строительные материалы. -М., Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2007.
24. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа.

1981

25. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н.. Введение в химию полимеров. М.: Высшая школа. 1990.
26. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992.