

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ,
НАУКИ И КАДРОВОЙ ПОЛИТИКИ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ОРДЕНОВ ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

О. В. Поддубная

ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
в сфере высшего образования Республики Беларусь
по образованию в области сельского хозяйства
в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений образования, обеспечивающих
получение общего высшего образования по специальности
6-05-0811-03 Мелиорация и водное хозяйство*

Горки
БГСХА
2024

УДК 546+543(075.8)

ББК 24.1+24.4я73

П44

*Одобрено методической комиссией
мелиоративно-строительного факультета
20.05.2024 (протокол № 9)
и Научно-методическим советом БГСХА
29.05.2024 (протокол № 9)*

Автор:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. В. Поддубная*

Рецензенты:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *А. А. Цыганова*;

кандидат технических наук, доцент *А. С. Анженков*

Поддубная, О. В.

П44 Химия. Курс лекций : учебно-методическое пособие /
О. В. Поддубная. – Горки : БГСХА, 2024. – 299 с.
ISBN 978-985-882-514-0.

Доступно и кратко изложены теоретические основы современных знаний по химии. Комплексно рассмотрены теоретические вопросы курса, что позволит понять и усвоить материал, изложенный в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов.

Для студентов учреждений образования, обеспечивающих получение общего высшего образования по специальности 6-05-0811-03 Мелиорация и водное хозяйство.

УДК 546+543(075.8)

ББК 24.1+24.4я73

ISBN 978-985-882-514-0

© УО «Белорусская государственная
сельскохозяйственная академия», 2024

ВВЕДЕНИЕ

Знание химии необходимо для плодотворной деятельности инженера любой специальности. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в сельском хозяйстве и в современной инженерной практике. В связи с этим необходимы прочное усвоение основных законов химии и теории химии, овладение техникой химических расчетов, выработка навыков самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов. Качество химических знаний будущих инженеров приобретает особенно важное значение в связи с необходимостью использования новых материалов и конструкций, повышения надежности современной техники и решения экологических проблем. Данное пособие может быть использовано также при изучении химии студентами специальностей: 7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений, 6-05-0812-01 Техническое обеспечение производства сельскохозяйственной продукции, 6-05-0812-03 Технический сервис в агропромышленном комплексе.

Учебная дисциплина «Химия» относится к дисциплинам государственного компонента, модулю «Естественнонаучные дисциплины».

Цель учебной дисциплины – повышение уровня фундаментального научно-естественного образования и формирование представления о роли и значении химии для данных специальностей.

Основные задачи учебной дисциплины: обучить студентов применению полученных знаний по химии в их будущей профессиональной деятельности (воздействовать на систему с целью смещения химического равновесия в нужном направлении, определять концентрацию растворов, регулировать скорость химической реакции); формировать навыки работы в химической лаборатории и владения методами решения инженерных задач.

Особое внимание уделяется окислительно-восстановительным процессам. Все химические явления имеют преимущественно электрическую природу, представляют собой электрический ток на микроуровне, движение заряженных частиц. При окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) идет поток электронов от восстановителя к окислителю.

При ионном обмене происходит диссоциация с последующим объединением ионов.

Построение методической разработки рассчитано на постепенное освоение студентами теоретических вопросов курса химии и приобретение навыков решения задач. Автор надеется, что такой подход к процессу обучения позволит студентам лучше понять и качественно усвоить материал и в итоге даст возможность легко получить промежуточную аттестацию.

Наименование тем и распределение часов по темам представлено в тематическом плане.

Тематический план чтения лекций

| Наименование разделов и тем | Всего аудиторных часов |
|--|------------------------|
| АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА | 12 |
| 1. Введение. Атомно-молекулярное учение | 2 |
| 2. Строение атома и периодическая система | 2 |
| 3. Химическая связь и строение молекул | 2 |
| 4. Состояние вещества | 2 |
| 5. Комплексные соединения | 4 |
| ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ | 6 |
| 6. Энергетика химических процессов | 2 |
| 7. Химическая кинетика в гомо- и гетерогенных системах | 2 |
| 8. Химическое равновесие в гомо- и гетерогенных системах | 2 |
| РАСТВОРЫ | 6 |
| 9. Растворы неэлектролитов и электролитов | 2 |
| 10. Твердые растворы | 2 |
| 11. Гетерогенные системы | 2 |
| ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ | 6 |
| 12. Окислительно-восстановительные процессы, электродные потенциалы и электродвижущие силы | 2 |
| 13. Электролиз | 2 |
| 14. Коррозия металлов и сплавов | 2 |
| СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ ХИМИИ | 6 |
| 15. Свойства металлов и сплавов | 2 |
| 16. Легкие конструкционные металлы | 1 |
| 17. Тяжелые конструкционные металлы | 1 |
| 18. Инструментальные и абразивные материалы | |
| 19. Полупроводниковые материалы | |
| 20. Химия воды | 2 |
| 21. Органические полимерные материалы | |
| 22. Химия топлива и смазочных материалов | |
| 23. Охрана окружающей среды | |
| Всего часов | 36 |

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основной

1. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие для вузов / З. Е. Гольбрайх. – Москва: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
2. Коровин, Н. В. Общая химия: учеб. / Н. В. Коровин. – Москва: Высш. шк., 2007. – 558 с.
3. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
4. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительный

5. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]. – Минск: Выш. шк., 2003. – 96 с.
6. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: учеб. для вузов / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – Москва: Высш. шк., 1994. – 608 с.
8. Колотыркин, Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – Москва: Металлургия, 2005. – 388 с.

Справочники

9. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – Москва: КолосС, 2008. – 480 с.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1971. – 454 с.

Раздел I. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Лекция 1. ВВЕДЕНИЕ. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

- 1.1. Предмет и задачи химии.
- 1.2. Международная номенклатура неорганических соединений.
- 1.3. Основные понятия химии.

1.1. Предмет и задачи химии

Решение большинства специальных задач базируется на применении основных законов естествознания в условиях практической деятельности человека. Поэтому успешная производственная деятельность немыслима без освоения в той или иной степени наук о природе – в первую очередь, математики, физики и химии.

Курс неорганической химии позволяет студентам глубоко изучить химический состав неорганических веществ, живых организмов и закономерности химических процессов, лежащих в основе химических превращений. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в сельском хозяйстве и в современной экологической практике. В связи с этим представляется необходимым прочное усвоение основных законов химии и теории химии, овладение техникой химических расчетов, выработка навыков самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

Химия – это наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ. Цель изучения химии – освоение современных представлений о строении как атомов и молекул, так и вещества в целом, а также об основных законах, управляющих процессами превращения веществ. В результате необходимо овладеть основами квантово-механического подхода к описанию микромира, строения атомов, молекул и конденсированных форм вещества; понимать обоснование периодического закона; уметь проводить элементарные химико-термодинамические и кинетические расчеты; получить навыки проведения простых химических опытов.

Изучение химического состава неорганических веществ и живых организмов, а также закономерностей химических реакций, лежащих в основе биохимических превращений, дает возможность управлять процессами жизнедеятельности.

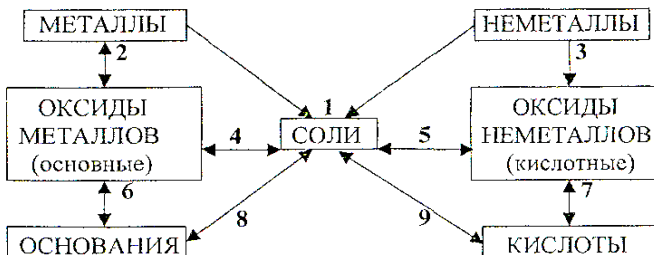
В результате изучения дисциплины студент должен закрепить основные химические понятия и законы, усвоить наиболее важные кинетические закономерности химических процессов, изучить свойства коллоидных растворов, свойства биогенных элементов и их соединений, представляющих наибольший интерес для специалистов сельского хозяйства, иметь представление о качественном анализе и основных методах количественного.

1.2. Международная номенклатура неорганических соединений

Основой химических веществ являются химические соединения. В настоящее время известно около 20 млн. химических соединений, большинство из них являются органическими. Тем не менее несколько миллионов химических соединений относятся к неорганическим веществам. Несмотря на столь многочисленный состав, большинство неорганических соединений укладываются в общую схему классификации, которая выглядит следующим образом.

- | | | |
|---|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Металлы и неметаллы</i> 2. <i>Оксиды</i> 3. <i>Основания</i> 4. <i>Кислоты</i> 5. <i>Соли</i> | } | <p><i>простые вещества</i></p> <p><i>сложные вещества</i></p> |
|---|---|---|

Существует связь между указанными классами, что позволяет получать вещества одного класса из веществ другого класса. Такая связь называется *генетической*. Ее удобно отобразить в виде блок-схемы.



Неорганические вещества подразделяются на простые, состоящие из атомов одного элемента (O_2 , Cl_2 , S_8 , P_4 , O_3 , Cu и т. д.), и сложные, состоящие из атомов нескольких элементов ($NaCl$, K_2CO_3 , $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и т. д.).

Простые вещества делятся на *металлы* (обладают металлическим блеском, пластичностью, тепло- и электропроводностью) и *неметаллы* (не обладают совокупностью свойств металлов).

Например, медь имеет блеск, хорошо проводит тепло и электрический ток, пластична (из нее делают провода). Медь – металл. Сера – порошок желтого цвета, плохо проводит тепло, не проводит ток. Это неметалл.

Кристаллический кремний имеет металлический блеск, тепло и электропроводен, но хрупок, поэтому кремний – неметалл.

Сложные вещества разнообразны: оксиды, основания, кислоты и соли. Название сложных неорганических веществ дается как в соответствии с правилами, принятыми в русскоязычной литературе по химии: название электроотрицательной части (аниона) дается в именительном падеже, название электроположительной части (катиона) – в родительном падеже (Fe_2O_3 – оксид железа(III)); а по правилам международной номенклатуры, согласно которой сначала называется катион, а затем анион (Fe_2O_3 – железо(III)-оксид).

Оксиды – это сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления –2.

Например, CaO , Fe_2O_3 , N_2O , P_2O_5 .

Оксиды классифицируют по свойствам на *несолеобразующие* (безразличные), которым не соответствуют кислоты, основания и соли (это N_2O , NO , CO , SiO), и *солеобразующие*. Последние подразделяют:

- на *кислотные*, которым соответствуют кислоты; они образованы неметаллами и переходными элементами в степенях окисления более +4 (например, CO_2 , CrO_3 , Mn_2O_7 , SO_3);

- *основные*, которым соответствуют основания; они образованы металлическими элементами и переходными элементами в степенях окисления меньше +3 (например, K_2O , CaO , CuO , MnO);

- *амфотерные*, которым соответствуют амфотерные гидроксиды; они образованы переходными элементами с постоянными степенями окисления (ZnO , Al_2O_3 , BeO) и с переменными степенями окисления +3, +4 (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2). К амфотерным оксидам относят также воду (H_2O).

Кислоты – это сложные вещества, при диссоциации которых образуются катионы водорода и анионы кислотного остатка.

Например, $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

Кислоты классифицируют:

1) по составу кислотного остатка на *кислородсодержащие*, например, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , и *бескислородные*, например, H_2S , HCl , HBr ;

2) по числу атомов водорода, способных замещаться на металл:

- одноосновные: HCl , HNO_3 , CH_3COOH ;

- двухосновные: H_2S , H_2SO_4 ;

- трехосновные: H_3PO_4 ;

3) по степени диссоциации:

- сильные: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI ;

- средние: H_2SO_3 , H_3PO_4 ;

- слабые: HF , H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , органические кислоты.

Основания – это сложные вещества, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-анионы, например, $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$:

1) по растворимости:

- нерастворимые: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

- растворимые: NH_4OH , KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

2) по степени диссоциации:

- сильные (щелочи): NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

- слабые: NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

3) по числу гидроксильных групп:

- однокислотные: NaOH , NH_4OH ;

- двухкислотные: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$;

- трехкислотные: $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Соли – это сложные вещества, в состав которых входят катионы, отличные от катионов водорода, и кислотные остатки.

По составу соли бывают:

- средние (нормальные) – содержат катионы одного вида и анион кислотного остатка: Na_2SO_4 , KCl , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, NH_4Cl ;

- кислые – от средних солей отличаются наличием катиона водорода: NaHSO_4 , CaHPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;

- основные – от средних солей отличаются наличием гидроксид-аниона: AlOHSO_4 ; MgOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$;

- двойные – содержат катионы двух видов: KNaSO_4 , $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$;

- смешанные – содержат анионы двух видов: CaOCl_2 , $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$;

- комплексные – содержат комплексный ион: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Номенклатура – это совокупность правил, на основании которых дают названия веществам. Номенклатура может быть систематическая (международная), рациональная и тривиальная (исторически сложившиеся названия).

Оксиды с помощью *систематической номенклатуры* называют с использованием числительных, обозначающих количество атомов каждого элемента: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нона, 10 – дека. CO_2 – диоксид углерода; N_2O_5 – пентаоксид диазота.

По *рациональной номенклатуре* после слов «оксид ...» указывают степень окисления элемента, образующего оксид: CO_2 – оксид углерода(IV), N_2O_5 – оксид азота(V). Если степень окисления у элемента постоянна, ее не указывают: CaO – оксид кальция.

Тривиальные названия: CO – угарный газ; CO_2 – углекислый газ; SiO_2 – кремнезем, кварц; Al_2O_3 – глинозем; CaO – жженая известь, негашеная известь; N_2O – веселящий газ.

Основания по *рациональной номенклатуре* называют так: «гидроксид ...», затем в скобках указывают степень окисления металла. При постоянной степени окисления ее не указывают. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа(II); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа(III); NaOH – гидроксид натрия; $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ – гидроксид аммония. *Тривиальные названия*: $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ – нашатырный спирт; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гашеная известь, известковая вода (в растворе); NaOH – едкий натр; KOH – едкое кали; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – едкий барит.

Кислоты по *рациональной номенклатуре* называют по русскому названию химического элемента с использованием разных суффиксов: H_2SO_4 – серная; H_2SO_3 – сернистая; HNO_3 – азотная; HNO_2 – азотистая (-н, -ов, -ев – высшие кислоты; -ист; -оват; -оватист – невысшие кислоты).

Бескислородные кислоты называются элементоводородными: H_2S – сероводородная; HCl – хлороводородная (табл. 1.1). *Тривиальные названия*: HF – плавиковая кислота; HCl – соляная кислота; HCN – синильная кислота; H_2SO_4 – купоросное масло; CH_3COOH – уксусная кислота.

Соли по *рациональной номенклатуре* называют с помощью латинских корней элементов и разных суффиксов: -ид – бескислородные соли, -ит – соли невысших кислот, -ат – соли высших кислот, далее указывают катион и его степень окисления (если она переменная): NaCl – хлорид натрия; Na_2SO_3 – сульфит натрия; Na_2SO_4 – сульфат натрия; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – нитрат железа(III).

Таблица 1.1. **Формулы и названия кислот и кислотных остатков**

| Кислота | | Анионы | |
|------------------------------|---|-----------------------------|--|
| Название | Формула | Название кислотных остатков | Формула |
| Фтороводородная (плавиковая) | HF | Фторид | F ⁻ |
| Хлороводородная (соляная) | HCl | Хлорид | Cl ⁻ |
| Бромоводородная | HBr | Бромид | Br ⁻ |
| Иодоводородная | HI | Иодид | I ⁻ |
| Циановодородная | HCN | Цианид | CN ⁻ |
| Сероводородная | H ₂ S | Сульфид | S ²⁻ |
| Селеноводородная | H ₂ Se | Селенид | Se ²⁻ |
| Угльная | H ₂ CO ₃ | Карбонат | CO ₃ ²⁻ |
| Кремниевая | H ₂ SiO ₃ | Силикат | SiO ₃ ²⁻ |
| Ортофосфорная | H ₃ PO ₄ | Ортофосфат | PO ₄ ³⁻ |
| Азотная | HNO ₃ | Нитрат | NO ₃ ⁻ |
| Азотистая | HNO ₂ | Нитрит | NO ₂ ⁻ |
| Серная | H ₂ SO ₄ | Сульфат | SO ₄ ²⁻ |
| Сернистая | H ₂ SO ₃ | Сульфит | SO ₃ ²⁻ |
| Хромовая | H ₂ CrO ₄ | Хромат | CrO ₄ ²⁻ |
| Дихромовая | H ₂ Cr ₂ O ₇ | Дихромат | Cr ₂ O ₇ ²⁻ |
| Марганцовая | HMnO ₄ | Перманганат | MnO ₄ ⁻ |

В названиях кислых солей используют префикс гидро-: NaHCO₃ – гидрокарбонат натрия.

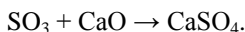
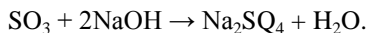
В названиях основных солей – префикс гидроксо-: CuOHCl – гидроксохлорид меди(II).

Тривиальные названия: NaCl – поваренная соль; CuSO₄·5H₂O – медный купорос; CaCO₃ – мел, мрамор, известняк; HgS – киноварь; Na₂CO₃ – кальцинированная сода; NaHCO₃ – питьевая (пищевая, чайная) сода; KClO₃ – бертоллетова соль; KMnO₄ – марганцовка.

Химические свойства оксидов

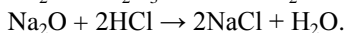
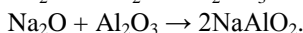
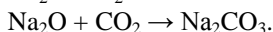
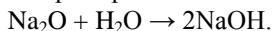
Кислотные оксиды реагируют со щелочами; основными и амфотерными оксидами; с водой, если образующаяся кислота растворима. Например:

SO₃ + H₂O → H₂SO₄ (кислотный остаток SO₄²⁻ будет присутствовать в продуктах кислотно-основных взаимодействий оксида серы(VI)).

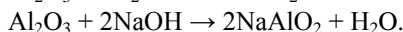
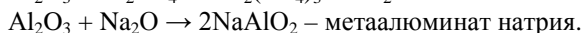
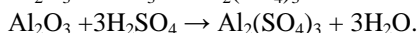
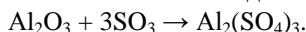


Основные оксиды реагируют с кислотами; кислотными и амфотерными оксидами; с водой, если при этом образуется растворимое основание.

Например:



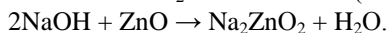
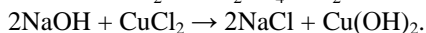
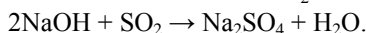
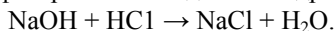
Амфотерные оксиды реагируют с кислотами, щелочами, кислотными и основными оксидами. Например:



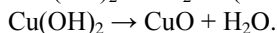
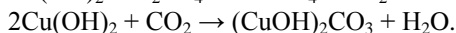
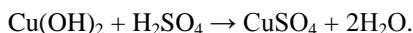
Al_2O_3 соответствует амфотерный гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$, который в виде кислоты можно записать как H_3AlO_3 ; из этой формулы нужно вычесть H_2O , останется HAlO_2 . AlO_2^- будет кислотным остатком в продуктах реакций оксида алюминия с основаниями и основными оксидами.

Химические свойства оснований

Растворимые основания реагируют с кислотами; кислотными оксидами; с некоторыми солями, если образуются газ, осадок или вода; с амфотерными оксидами и гидроксидами. Например:



Нерастворимые основания реагируют с кислотами, некоторыми кислотными оксидами, разлагаются при нагревании на воду и оксид металла:

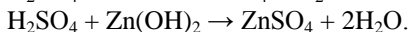
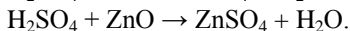
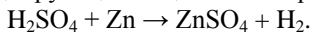


Амфотерные гидроксиды обладают свойствами нерастворимых оснований, но дополнительно могут вступать в реакции комплексообразования со щелочами:



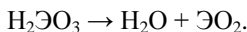
Химические свойства кислот

Кислоты взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода; с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами; с солями, если при этом образуется осадок, газ или малодиссоциирующее вещество. Например:

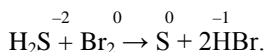


Кремниевая кислота может реагировать только со щелочами, так как нерастворима.

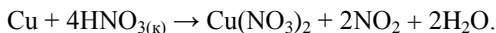
Сернистая, угольная и кремниевая кислоты разлагаются на воду и соответствующий кислотный оксид согласно уравнению реакции:



Бескислородные кислоты обладают восстановительными свойствами:



Концентрированные серная и азотная кислоты являются сильными окислителями. Азотная кислота может взаимодействовать с металлами, стоящими в ряду напряжений как до, так и после водорода; при этом образуются соль, вода и продукт восстановления азота (+5) (NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2), который зависит от активности металла и концентрации кислоты. При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с металлами водород не выделяет. Например:

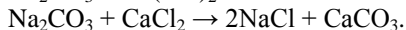
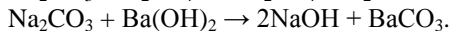


Концентрированная серная кислота при взаимодействии с металлами образует соль, воду и продукт восстановления серы (+6) (H_2S , S , SO_2):

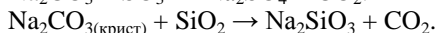
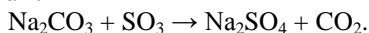


Химические свойства солей

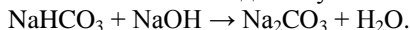
Соли вступают в реакции обмена с кислотами, щелочами, другими солями, если при этом образуются газ, осадок или малодиссоциирующее вещество:



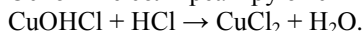
Соли слабых кислородсодержащих кислот могут взаимодействовать с оксидами, соответствующими более сильным или менее летучим кислотам:



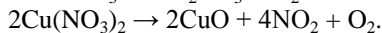
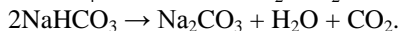
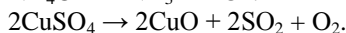
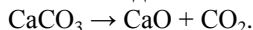
Кислые соли взаимодействуют со щелочами:



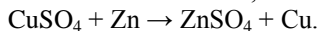
Основные соли реагируют с кислотами:



Многие соли разлагаются (нерастворимые карбонаты, силикаты, сульфиты; сульфаты тяжелых металлов, все нитраты, все соли аммония; кислые соли разлагаются на кислоту и среднюю соль, основные соли – на оксид металла и кислоту):



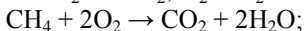
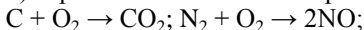
Соли вступают в реакции замещения с металлами, если металл в составе соли менее активен, чем простое вещество:



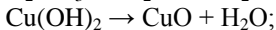
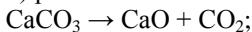
Получение оксидов, оснований, кислот, солей

Оксиды получают:

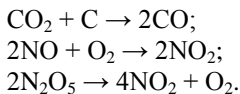
1) горением и окислением простых и сложных веществ:



2) разложением некоторых кислот, оснований, солей:

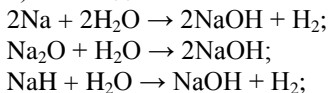


3) из других оксидов восстановлением, окислением или разложением:

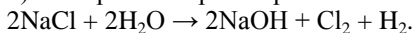


Щелочи получают:

1) взаимодействием металлов, их оксидов, гидридов с водой:



2) электролизом растворов солей:

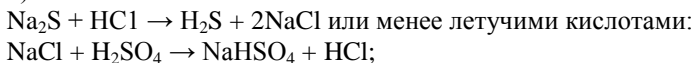


Нерастворимые основания получают действием щелочей на соответствующие соли: $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

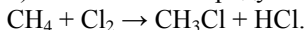
Бескислородные кислоты получают:

1) прямым синтезом: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$;

2) вытеснением из солей более сильными кислотами:

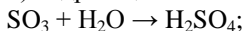


3) как побочный продукт галогенирования алканов:

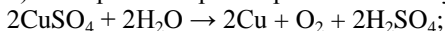


Кислородсодержащие кислоты получают:

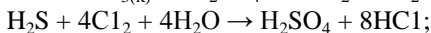
1) гидратацией соответствующих оксидов (ангидридов):



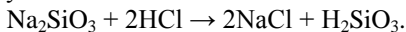
2) электролизом растворов соответствующих солей:



3) окислением простых и сложных веществ азотной кислотой или другими сложными окислителями:



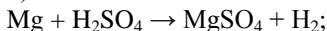
4) кислоты можно вытеснить из солей более сильными или менее летучими кислотами:



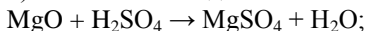
Существует огромное количество *способов получения солей*.

Наиболее типичным из них является взаимодействие:

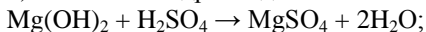
1) кислоты с металлом:



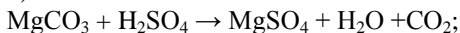
2) кислоты с оксидом металла:



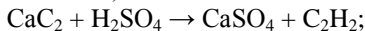
3) кислоты с гидроксидом металла:



4) кислоты с солью:



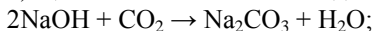
5) кислоты с солеподобным веществом (гидридом, пероксидом, карбидом и т. д.):



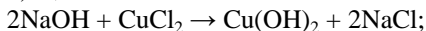
6) щелочи с неметаллом:



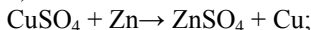
7) щелочи с кислотным оксидом:



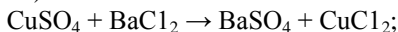
8) щелочи с солью:



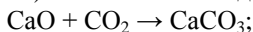
9) соли с металлом:



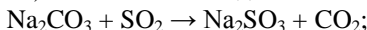
10) соли с солью:



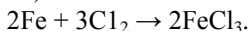
11) кислотного оксида с основным оксидом:



12) кислотного оксида с солью:

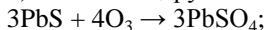


13) металла с неметаллом:

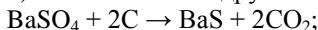


Реже используют следующие способы:

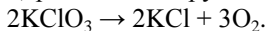
1) окисление другой соли:



2) восстановление другой соли:

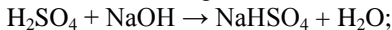


3) разложение другой соли:

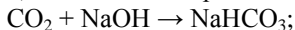


Кислые соли получают:

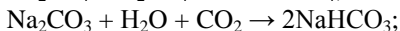
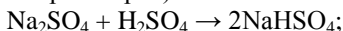
1) неполной нейтрализацией кислот:

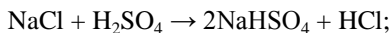


2) неполной нейтрализацией кислотных оксидов:

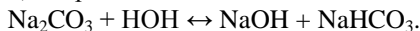


3) взаимодействием средних солей с кислотами (с кислотными оксидами в растворах):



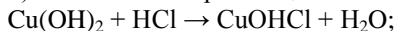


4) гидролизом солей:

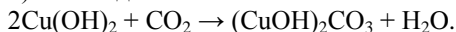


Основные соли получают:

1) неполной нейтрализацией оснований:



2) взаимодействием оснований с кислотными оксидами:



1.3. Основные понятия химии

Важнейшей частью современного естествознания является химия – наука о веществах, их свойствах и превращениях их друг в друга. Все химические вещества состоят из частиц; химические превращения связывают, прежде всего с такими частицами, как атом, молекула, ядро, протон, нейтрон, электрон, ионы, радикалы.

Атомная частица – это мельчайшая, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Следует различать электронейтральные атомные частицы – атомы и заряженные атомные частицы – атомные ионы.

Атом – это мельчайшая, электронейтральная, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Примеры атомов: H, F, Ca.

Атомный ион – это мельчайшая, заряженная, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Примеры атомных ионов: H^+ , Al^{3+} , S^{2-} , F^- .

Общий признак атомных частиц – наличие в них одного ядра. Важнейшими количественными характеристиками любой атомной частицы являются «*протонное число*» Z (число протонов в ядре, его положительный заряд) и «*массовое число*» A (общее число протонов и нейтронов N в ядре):

$$A = Z + N.$$

Химический элемент – это вид атомных частиц с одинаковым зарядом ядер (с одинаковым протонным числом). Каждый химический элемент имеет свое название и символ. В настоящее время известны 118 химических элементов.

Постоянная атомной массы m_u , u – это физическая величина, численно равная $1/12$ массы атома нуклида $^{12}_6\text{C}$:

$$m_u = \frac{m_a(^{12}_6\text{C})}{12} = \frac{1,9926 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = u.$$

Раньше эту величину называли «атомная единица массы» (а. е. м) или «углеродная единица» (у. е.). В биологической литературе встречается еще одно устаревшее название этой величины – «Дальтон» (Da).

Относительная атомная масса элемента A_r (\bar{A}) – это величина, равная отношению средней массы атомных частиц данного элемента к m_u :

$$A_r(\text{Ca}) = \frac{\bar{m}_a(\text{Ca})}{m_u} = \frac{6,6549 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 40,0780.$$

Молекула – это мельчайшая, способная к самостоятельному существованию частица, обладающая всеми химическими свойствами и химическим составом данного вещества. В большинстве случаев молекулы состоят из нескольких химически связанных атомов, например, H_2O ; C_3H_8 ; P_4O_{10} ; C_{60} . Однако известны и одноатомные молекулы, к которым относятся атомы «благородных газов» – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, и атомы ртути Hg, содержащиеся в ее парах. В состав молекул могут входить атомы одного или нескольких химических элементов.

Относительная молекулярная масса M_r – это величина, равная отношению средней массы молекул данного вещества к m_u . Например, относительная молекулярная масса воды равна:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\bar{m}_m(\text{H}_2\text{O})}{m_u} = \frac{2,9914 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,6605 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 18,0152.$$

Значение относительной молекулярной массы можно найти исходя из значений относительных атомных масс, например:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,0079 + 15,9994 = 18,0152.$$

Вещество – это устойчивая совокупность частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определенными химическими и физическими свойствами.

В настоящее время известно более 45 млн. индивидуальных веществ. Подавляющее большинство из них (~98 %) относят к органическим веществам, остальные – к неорганическим.

В зависимости от числа химических элементов, образующих вещества, последние делят на простые и сложные. Простое вещество образовано атомами одного элемента, сложное – атомами разных элементов. Известно около 550 простых веществ, что намного больше числа известных элементов. Причина этого в том, что некоторым элементам соответствует несколько простых веществ. Такое явление называют аллотропией, а сами простые вещества, образованные атомами одного элемента, – его аллотропными модификациями.

При определенных условиях вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом (аморфном или кристаллическом).

Для описания пространственного строения любого твердого кристаллического вещества используют понятие «кристаллическая решетка».

Кристаллическая решетка вещества – это пространственная модель его кристалла, представляющая собой условный каркас, в узлах которого находятся молекулы, атомы или ионы, образующие данное вещество.

В зависимости от природы частиц, образующих вещества, различают 4 основных типа кристаллических решеток – молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки. Вещества с молекулярным типом кристаллической решетки относятся к веществам молекулярного, а вещества с тремя другими типами решеток – к веществам немoleкулярного строения.

Вещества молекулярного строения обладают низкими температурами плавления (обычно до 300 °С). Они летучи и часто обладают запахом. К ним относятся все газообразные или жидкие при комнатной температуре вещества, а также некоторые легкоплавкие твердые вещества (парафин, фенол, сахароза и др.).

Вещества немoleкулярного строения характеризуются высокими температурами плавления (обычно выше 300 °С). При комнатной температуре они находятся только в твердом агрегатном состоянии, практически нелетучи и поэтому не обладают запахом. Атомное строение присуще кристаллам некоторых простых веществ-неметаллов – бора, углерода, кремния, фосфора и др. Ионное строение характерно почти для всех соединений щелочных и щелочноземельных металлов, магния, а также для всех солей аммония.

Важнейшей характеристикой любого сложного вещества является его качественный и количественный состав, выражающийся с помощью химических формул.

Химическая формула – это графическое изображение состава и (или) строения вещества с помощью символов химических элементов и математических знаков (цифр, скобок, штрихов, точек).

Различают несколько типов химических формул.

Стехиометрические формулы (формулы состава) отражают качественный и количественный состав веществ с помощью символов химических элементов, цифр, скобок и точек, например: $C_6H_{12}O_6$, $(NH_4)_2CO_3$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Различают *простейшие* (эмпирические) и *молекулярные* стехиометрические формулы, например, CH_2O и $C_6H_{12}O_6$.

Структурные формулы (формулы строения) отображают порядок (последовательность) соединения атомов в молекулах или в атомных кристаллах с помощью символов элементов, штрихов и цифр. Различают сокращенные и развернутые структурные (графические) формулы (рис. 1.1. а, б).

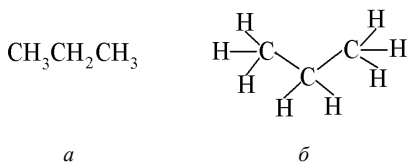


Рис. 1.1. Сокращенная (а) и развернутая (б) структурные формулы молекулы пропана

Формульная единица вещества (ФЕ) – это реальная или условная частица вещества, состав которой определяет его химическую формулу. К реальным формульным единицам относятся молекулы (в случае веществ молекулярного строения) и атомы (в случае простых веществ атомного строения). Например, формульной единицей воды является ее молекула – H_2O , формульной единицей кремния – его атом – Si . К условным формульным единицам относят группы атомов или ионов, входящих в состав сложных веществ немолекулярного строения. Например, формульной единицей карбоната калия K_2CO_3 является условная частица, состоящая из двух катионов калия и одного карбонат-аниона, т. е. группа ионов состава K_2CO_3 . Формульной единицей оксида кремния(IV) SiO_2 является условная частица, состоящая из одного атома кремния и двух атомов кислорода, т. е. группа атомов состава SiO_2 .

Одной из важных величин в химии является количество вещества, единицей измерения которого является моль. Химическое количество

вещества $n(X)$ – величина, равная отношению числа ФЕ данного вещества X к постоянной Авогадро; 1 моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов). Число частиц $6,02 \cdot 10^{23}$ называется числом Авогадро N_A . Число частиц N (атомов, молекул) в данном количестве вещества n определяется по формуле $N = N_A n$. Обратите внимание на различие понятий «моль» и «1 моль». Моль – единица химического количества вещества, но 1 моль – порция вещества, содержащая $6,02 \cdot 10^{23}$ его формульных единиц.

Молярная масса вещества $M(X)$ – физическая величина, равная отношению массы данного вещества X к его химическому количеству:

$$M(X) = m(X) / n(X).$$

Единица молярной массы – г/моль. *Физический смысл молярной массы:* она численно равна массе вещества, взятого в количестве 1 моль. Молярная масса, выраженная в граммах на моль, равна относительной молекулярной массе вещества M (г/моль) = M_r . Числовые значения молярных масс всех сложных веществ и простых веществ молекулярного строения совпадают с соответствующими числовыми значениями относительных молекулярных масс.

Значения молярных масс простых веществ немолекулярного строения численно равны соответствующим значениям относительных атомных масс, например: $A_r(\text{Si}) = 28,085$ и $M(\text{Si}) = 28,085$ г/моль.

Связь между молярной массой вещества M и количеством этого вещества n определяется следующей зависимостью:

$$n = m/M,$$

где m – масса вещества, г.

Молярный объем вещества V_M – это физическая величина, численно равная отношению объема данного вещества X к его химическому количеству:

$$V_M(X) = \frac{V(X)}{n(X)}.$$

Единицы молярного объема – см³/моль; дм³/моль; м³/моль. Например, $V_M(\text{CO}_2)_{(н.у)} = 22,392$ дм³/моль.

Химический эквивалент вещества $\frac{1}{z^*}(X)$ – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции соответствует

одному катиону водорода, а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Число z^* – *число эквивалентности*, равное числу ионов водорода (в кислотно-основной реакции) или числу электронов (в окислительно-восстановительной реакции), которое соответствует одной формульной единице данного вещества.

Число $f_{\text{эkv}} = 1 / z^*$ – *фактор эквивалентности*. Оно показывает, какая часть формульной единицы вещества ($1/2$, $1/3$, $1/4$ и т. д.) соответствует одному катиону H^+ в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

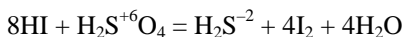
Необходимо помнить, что химический эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от характера реакций. Например, при образовании средней соли: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ в каждой молекуле серной кислоты на металл замещаются 2 иона H^+ ($z^* = 2$), поэтому в данном случае эквивалентом серной кислоты является половина ее молекулы, т. е.

$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

В то же время при образовании кислой соли: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в каждой молекуле кислоты замещается только один ион водорода ($z^* = 1$), и поэтому ее эквивалентом является целая молекула H_2SO_4 :

$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

В окислительно-восстановительных реакциях, в которых H_2SO_4 играет роль *только окислителя*, эквивалент кислоты определяется числом электронов, принятых одной ее молекулой. Например, при взаимодействии концентрированной серной кислоты с иодоводородом



каждая ее молекула принимает по 8 электронов, поэтому в данной реакции эквивалентом кислоты является $1/8$ часть молекулы, т. е.

$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{8}(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Химическое количество эквивалентов вещества $n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]$ – величина, равная отношению числа эквивалентов данного вещества X к постоянной Авогадро:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{N\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]}{N_A}$$

Единица химического количества эквивалентов – моль. Химическое количество вещества X и соответствующее ему химическое количество эквивалентов вещества X связаны соотношением:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = n(X)z^*$$

Физический смысл химического количества эквивалентов: оно показывает, во сколько раз число эквивалентов вещества в данной его порции больше числа Авогадро.

Молярная масса эквивалентов вещества $M\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]$ – величина, численно равная отношению массы данного вещества X к соответствующему химическому количеству его эквивалентов:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{m(X)}{n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]}$$

Единицы молярной массы эквивалентов – г/моль, кг/моль.

Молярная масса эквивалентов и молярная масса вещества X связаны соотношением:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{M(X)}{z^*}$$

Физический смысл молярной массы эквивалентов: она численно равна массе вещества, которой соответствует химическое количество эквивалентов, равное 1 моль.

Молярный объем эквивалентов газа при н. у. $V_M^0\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]$ – величина, численно равная отношению объема данного газа при н. у. к соответствующему химическому количеству его эквивалентов:

$$V_M^0\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{V^0(X)}{n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]}$$

Единицы молярного объема эквивалентов газов – $\text{дм}^3/\text{моль}$, $\text{м}^3/\text{моль}$.

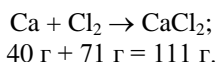
При н. у. молярный объем эквивалентов газа X и его молярный объем связаны соотношением:

$$V_m^0 \left[\frac{1}{z^*} (X) \right] = \frac{V_m^0 (X)}{z^*} = \frac{22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}}{z^*}.$$

Физический смысл молярного объема эквивалентов газа X при н. у.: он численно равен объему газа X при н. у., если химическое количество его эквивалентов равно 1 моль.

Стехиометрия – это раздел химии, который рассматривает количественные соотношения между реагирующими веществами. Теоретической основой расчетов количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в уравнениях химических реакций являются фундаментальные законы химии, часто называемые стехиометрическими законами.

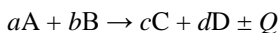
Закон сохранения массы и энергии (Ломоносов, 1748 и Лавуазье): масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции:



М. В. Ломоносов связывал закон сохранения массы веществ с законом сохранения энергии.

Закон сохранения массы веществ: «Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе образовавшихся веществ с учетом изменения массы, соответствующего тепловому эффекту данной реакции».

В общем виде математическое выражение этого закона для химической реакции



имеет вид

$$[m(A) + m(B)] = [m(C) + m(D)] \pm m,$$

где Δm – изменение массы за счет выделения или поглощения теплоты (энергии), происходящее в соответствии с уравнением А. Эйнштейна:

$$\Delta E = \Delta mc^2,$$

здесь ΔE – изменение энергии (в данном случае – тепловой эффект реакции);

Δm – изменение массы;

c – скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Поскольку тепловые эффекты химических реакций ΔE чрезвычайно малы по сравнению с величиной c^2 , то соответствующими значениями Δm (10^{-9} – 10^{-11} г) можно пренебрегать из-за невозможности их практического определения.

Закон постоянства состава веществ: «Количественный и качественный состав любого сложного вещества молекулярного строения не зависит от способов его получения».

Обратите внимание: данный закон применим для веществ *только молекулярного строения*. Например, количественный состав воды, независимо от способов ее получения, всегда один и тот же: $\omega(\text{H}) = 11,1899\%$, $\omega(\text{O}) = 88,8101\%$. Поэтому молекулярная формула воды, выведенная исходя из указанных значений массовых долей элементов, всегда одна и та же – $\text{H}_{2,000}\text{O}_{1,000}$, или просто H_2O .

Экспериментально доказано, что количественный состав веществ *немолекулярного строения* зависит от способов их получения. Так, например, в образцах оксида меди(II), полученных разными способами, значения массовой доли меди могут изменяться от 74,6 % до 80,7 %. Поэтому количественный состав оксида меди(II) выражается формулами от $\text{Cu}_{0,739}\text{O}$ до $\text{CuO}_{1,053}$. Однако часто формулу этого вещества записывают упрощенно в виде CuO , округляя соответствующие индексы до целых чисел.

Закон эквивалентов: «Химические количества эквивалентов всех веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в результате реакции, численно равны между собой».

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ справедливо соотношение:

$$n \left[\frac{1}{z^*}(\text{A}) \right] = n \left[\frac{1}{z^*}(\text{B}) \right] = n \left[\frac{1}{z^*}(\text{C}) \right] = n \left[\frac{1}{z^*}(\text{D}) \right].$$

При решении задач с использованием данного закона приравнивают количества эквивалентов двух соответствующих веществ. Если в условии задачи речь идет о веществах А и В, то математическое выражение закона эквивалентов в этом случае имеет вид

$$n \left[\frac{1}{z^*}(\text{A}) \right] = n \left[\frac{1}{z^*}(\text{B}) \right].$$

Соответствующие химические количества эквивалентов веществ $n \left[\frac{1}{z^*}(\text{A}) \right]$ и $n \left[\frac{1}{z^*}(\text{B}) \right]$ выражают через величины, указанные в условии задачи (масса или объем). Например, если в условии задачи приведены значения массы вещества А и объема (н. у.) газа В, то выражение закона эквивалентов в этом случае имеет вид

$$\frac{m(\text{A})}{M \left[\frac{1}{z^*}(\text{A}) \right]} = \frac{V(\text{B})}{V_M^0 \left[\frac{1}{z^*}(\text{B}) \right]}.$$

Если же в условии задачи указаны массы веществ А и В, то математическое выражение закона эквивалентов выглядит так:

$$\frac{m(\text{A})}{M \left[\frac{1}{z^*}(\text{A}) \right]} = \frac{m(\text{B})}{M \left[\frac{1}{z^*}(\text{B}) \right]}.$$

Последнее равенство, переписанное в виде

$$\frac{m(\text{A})}{m(\text{B})} = \frac{M \left[\frac{1}{z^*}(\text{A}) \right]}{M \left[\frac{1}{z^*}(\text{B}) \right]},$$

представляет собой математическое выражение другой формулировки закона эквивалентов: «*Массы реагирующих веществ относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов*».

Закон объемных отношений Гей-Люссака: «*Объемы газов, вступающих в химическую реакцию и образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа*».

Закон Авогадро: «*В равных объемах различных газов при одинаковых внешних условиях (давление и температура) содержатся одинаковые числа молекул*».

Этот закон применим для веществ, находящихся только в газообразном состоянии. Из молекулярно-кинетической теории газов следует, что при одинаковых внешних условиях расстояния между частицами в сотни раз больше размеров самих частиц. Поэтому объем порции любого газа определяется не размером его молекул, а расстоянием между ними. Именно по этой причине в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Следствия из закона Авогадро.

1. Если числа молекул разных газов одинаковы, то при одних и тех же внешних условиях эти газы занимают одинаковые объемы.

Экспериментально установлено, что любой газ химическим количеством 1 моль, содержащий $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, при нормальных условиях – температуре 0°C и давлении 101,325 кПа занимает объем, равный $22,4 \text{ дм}^3$. Этот объем, отнесенный к количеству газа, равному 1 моль, называют *молярным объемом газа* при н. у. и обозначают символом V_M^0 :

$$V_M^0 = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Следует помнить, что существует также понятие «*молярный объем смеси газов*». Эта величина обозначается V_M^0 (газ. смеси) и представляет собой объем смеси газов, сумма химических количеств которых равна 1 моль. Как и молярный объем индивидуального газа, V_M^0 (газ. смеси) равен $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Понятию «*молярный объем газовой смеси*» соответствует понятие «*средняя молярная масса газовой смеси*». Эта величина обозначается \bar{M} (газ. смеси) и численно равна отношению массы данной смеси к сумме химических количеств всех находящихся в ней газов:

$$\bar{M}_{(\text{газ. смеси})} = \frac{m_{(\text{смеси})}}{n_{(1)} + n_{(2)} + \dots + n_{(n)}}.$$

Физический смысл средней молярной массы газовой смеси: она численно равна массе смеси, в которой общее химическое количество газов равно 1 моль.

2. Плотность газа (ρ) – величина, численно равная отношению его молярной массы к молярному объему при н. у.:

$$\rho(X) = \frac{M(X)}{V_M^0}.$$

Единицы плотности газов – $\text{г}/\text{дм}^3$, $\text{кг}/\text{м}^3$ и т. п. Например, плотность кислорода при н. у. равна:

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{M(\text{O}_2)}{V_M^0} = \frac{32 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}} = 1,43 \text{ г}/\text{дм}^3.$$

Физический смысл плотности газа состоит в том, что она численно равна массе газа объемом 1 дм³ (н. у.).

Существует также понятие «плотность газовой смеси». Эту величину обозначают $\rho_{(\text{смеси})}$ и рассчитывают по формуле

$$\rho_{(\text{смеси})} = \frac{\overline{M}_{(\text{смеси})}}{V_M^0}.$$

3. Относительная плотность газа X по газу Y ($D_{X/Y}$) – величина, численно равная отношению молярных масс этих газов:

$$D_{X/Y} = \frac{M(X)}{M(Y)}.$$

Относительная плотность одного газа по другому – величина безразмерная.

Физический смысл относительной плотности газа X по газу Y: она показывает, во сколько раз масса газа X больше массы газа Y, если их химические количества одинаковы:

$$D_{X/Y} = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{\frac{M(X)}{V_M^0}}{\frac{M(Y)}{V_M^0}} = \frac{M(X)}{M(Y)} = \frac{m(X)}{m(Y)}.$$

Наиболее часто при решении задач используют значения относительных плотностей газов по водороду и по воздуху, которые рассчитывают по формулам

$$D_{X/H_2} = \frac{M(X)}{M(H_2)} \quad \text{и} \quad D_{X/\text{возд}} = \frac{M(X)}{M(\text{возд})} = \frac{M(X) \text{ г/моль}}{29 \text{ г/моль}}.$$

4. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций между газами пропорциональны объемам данных газов.

Для реакции $aA_{(г)} + bB_{(г)} = cC_{(г)}$ справедливо соотношение:

$$V(A) : V(B) : V(C) = a : b : c.$$

Закон парциальных давлений газов (закон Дальтона): «Общее давление смеси газов, не вступающих в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений каждого из указанных газов».

Математическое выражение закона имеет вид

$$P_{(\text{смеси})} = P_{(1)} + P_{(2)} + \dots + P_{(n)},$$

где $P_{(\text{смеси})}$ – общее давление газовой смеси;

$P_{(1)}, P_{(2)}, P_{(n)}$ – парциальные давления каждого из газов смеси.

Парциальное давление газа (от лат. *pars* – часть) – давление, которое оказывал бы данный газ на стенки сосуда, если бы он один занимал весь объем газовой смеси при тех же условиях.

При решении задач с использованием данного закона необходимо помнить, что парциальное давление данного газа прямо пропорционально его объемной (φ) или мольной (χ) долям в газовой смеси:

$$P_{(1)} = \varphi_{(1)} P_{(\text{смеси})} \text{ или } P_{(1)} = \chi_{(1)} P_{(\text{смеси})}.$$

Закон Бойля – Мариотта: «При постоянной температуре произведение давления данной порции газа на его объем есть величина постоянная».

Математическое выражение данного закона имеет вид

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const},$$

где V_1 и V_2 – объемы газа при давлениях p_1 и p_2 .

При решении задач этот закон используют для расчета объема газа V_2 при давлении p_2 , если известен объем газа V_1 при давлении p_1 :

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2}.$$

Закон Шарля – Гей-Люссака: «При постоянном давлении отношение объема данной порции газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная».

Математическое выражение данного закона имеет вид

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const},$$

где V_1 и V_2 – объемы газа при абсолютных температурах T_1 и T_2 .

При решении задач этот закон используют для расчета значения объема газа V_2 при температуре T_2 , если известно значение объема газа V_1 при температуре T_1 :

$$V_2 = \frac{T_2 V_1}{T_1}.$$

Необходимо помнить о том, что абсолютная температура T связана с температурой t соотношением: $T = t + 273$.

Объединенный газовый закон (уравнение Клапейрона): «Произведение давления данной порции газа на его объем, отнесенное к абсолютной температуре газа, есть величина постоянная».

Математическое выражение закона имеет вид

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2},$$

где V_1 – объем газа при давлении p_1 и температуре T_1 ;

V_2 – объем газа при давлении p_2 и температуре T_2 .

При решении задач данное уравнение часто используют для расчета объема газа V_0 при н. у. p_0, T_0 , если известно значение объема V_1 при других условиях p_1, T_1 :

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1}, \text{ откуда следует, что } V_0 = \frac{T_0 p_1 V_1}{p_0 T_1}.$$

Уравнение Клапейрона – Менделеева. Если химическое количество газа равно 1 моль, то значение дроби $\frac{p_0 V_0}{T_0}$ является постоянной величиной и называется *молярной (или универсальной) газовой постоянной* R . Если давление выражается в паскалях, а объем газа – в кубических метрах, то R принимает значение, равное $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$:

$$R = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}}{273 \text{ К}} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Из уравнений Бойля – Мариотта и Шарля – Гей-Люссака следует, что для газа в количестве 1 моль соотношение $\frac{p V}{T}$ будет равно $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и при других значениях температуры и давления. С учетом этого для газа химическим количеством 1 моль можно написать: $\frac{p V}{T} = R$ или $pV = RT$. Если же количество газа равно n моль, то:

$$pV = nRT.$$

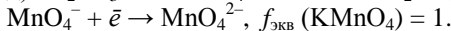
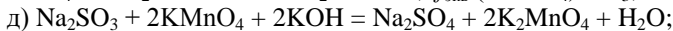
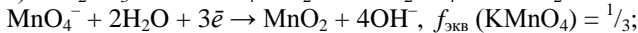
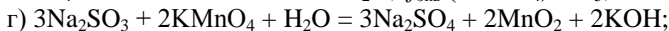
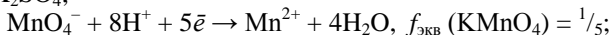
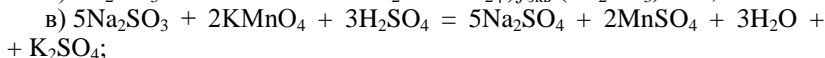
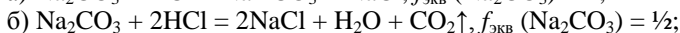
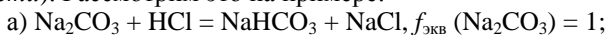
Учитывая, что $n = m / M$, данное уравнение можно записать в виде

$$pV = \frac{m}{M}RT.$$

Это уравнение называют уравнением Клапейрона – Менделеева. Оно математически связывает давление газа, его объем, массу, молярную массу, температуру и позволяет вычислить значение любой из входящих в него величин по имеющимся значениям других величин.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон эквивалентов: вещества друг с другом взаимодействуют в строго пропорциональных соотношениях. При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона: *отношения масс веществ, вступивших в реакцию, прямо пропорционально отношению молярных масс их эквивалентов.*

Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях ($f_{\text{ЭКВ}} = 1 / z$ – фактор эквивалентности). Рассмотрим это на примере:



Для вычисления объема моля эквивалентов $V_{\text{ЭКВ}}$ газов необходимо знать число молей эквивалентов в 1 моле газа. Так, $M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}) = 1$ г/моль, что в 2 раза меньше массы моля, следовательно, объем моля эквивалентов водорода в два раза меньше объема моля, т. е. $V_{\text{ЭКВ}} = 22,4 / 2 = 11,2$ дм³. Аналогично, $M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) \cdot 1 / 4 = 32 / 4 = 8$ г/моль, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в 4 раза меньше его молярного объема, т. е. $V_{\text{ЭКВ}}(\text{O}_2) = 22,4 / 4 = 5,6$ дм³. Молярные объемы эквивалентов газов составляют:

$$V_{\text{ЭКВ}}(1/2\text{H}_2) = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль};$$

$$V_{\text{ЭКВ}}(1/4\text{O}_2) = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Суть закона эквивалентов заключается в том, что вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных соотношениях. Иными словами, массы веществ m , реагирующих друг с другом или получающихся в результате реакции, пропорциональны молярным массам их эквивалентов $M_{\text{ЭКВ}}$: $m_1 / m_2 = M_{\text{ЭКВ}1} / M_{\text{ЭКВ}2}$.

Лекция 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

- 2.1. Распространенность и происхождение химических элементов.
- 2.2. Квантовые числа.
- 2.3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней.
- 2.4. Периодический закон и свойства элементов.

2.1. Распространенность и происхождение химических элементов

Ученые объясняют возникновение химических элементов теорией Большого Взрыва. Согласно ей, Вселенная образовалась после Большого Взрыва огромного огненного шара, который разбросал во всех направлениях частицы материи и потоки энергии. Если во Вселенной самыми распространенными химическими элементами являются водород и гелий, то на планете Земля – это кислород и кремний.

Из всего числа известных химических элементов, на Земле найдено 88 таких элементов, среди которых самыми распространенными в земной коре являются кислород (49,4 %), кремний (25,8 %), также алюминий (7,5 %), железо, калий и другие химические элементы, встречаемые в природе. На эти элементы приходится 99 % массы всей земной оболочки. Состав элементов в земной коре отличается от элементов, находящихся в мантии и ядре. Так, ядро Земли состоит в основном из железа и никеля, а поверхность Земли насыщена кислородом.

В основе бесконечного разнообразия мироздания лежит набор фундаментальных частиц, взаимодействие между которыми приводит сначала к существованию адронов и атомных ядер, затем к миру атомов и молекул, бесчисленные соединения которых формируют многообразие минералов и органических структур, а бесконечное образование атомов и молекул создает все многообразие макроструктур Вселенной.

Элементарными частицами называют мельчайшие элементы материи. Всего вместе с античастицами открыто более 350 элементарных частиц. Из них стабильны фотон, все виды нейтрино, электрон, протон и их античастицы.

Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие между ними силы определяются взаимодействием заряженных элементарных частиц – электронов и протонов. При изучении строения вещества принята естественная

последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем – строение состоящих из них молекул и немоллекулярных веществ, т. е. химическую связь между атомами.

До конца XIX в. полагали, что атом – это неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности урана и некоторых других элементов (А. Беккерель, 1896) и объяснение ее расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903), а также открытие электрона как составной части атома (Дж. Стоней, 1881; Дж. Томсон, 1897) доказали сложное строение атома.

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка 10^{-6} нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка 10^{-1} нм (т. е. в 100000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой. Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – протонов p и незаряженных частиц – нейтронов n , имеющих примерно одинаковые массы (табл. 2.1). При этом абсолютные величины зарядов частиц принято выражать в единицах заряда электрона – $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл = 1 ед. заряда.

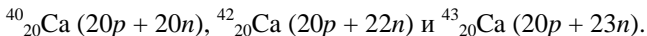
Таблица 2.1. Свойства элементарных частиц

| Частица (символ) | Местоположение в атоме | Относительный заряд | Относительная масса (а. е. м.) |
|---------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Протон p | В ядре | +1 | 1,00728 |
| Нейтрон n | В ядре | 0 | 1,00867 |
| Электрон e | В оболочке | -1 | 0,00055 |

Электрон имеет свойства частицы и волны. Отсюда границы атома также расплывчаты, а величины ионных и атомных радиусов условны. Электрон имеет отрицательный электрический заряд, принятый за единицу отрицательного количества электричества. Электроны движутся вокруг ядер атомов, образуя электронные оболочки, которые определяют электрические, оптические и химические свойства атомов и молекул. В основном электроны внешнего слоя принимают участие в образовании химических связей и установлении валентности, распределяясь по подоболочкам.

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, равным его заряду Z . Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относятся к одно-

му и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различное число нейтронов в ядре n , называются изотопами. Например, изотопами элемента кальция являются:



2.2. Квантовые числа

Состояние электрона в атоме описывают четыре квантовых числа, которые характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин (рис. 2.1). При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер энергетического уровня. Главное квантовое число имеет значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$). Иногда энергетические уровни обозначают буквами K, L, M, N, \dots , которые соответствуют численным значениям 1, 2, 3, 4, \dots . Чем меньше n , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром.



Рис. 2.1. Характеристика состояния электрона в атоме

Орбитальное квантовое число l определяет форму атомной орбитали, характеризует энергетический подуровень и принимает значения от 0 до $(n - 1)$, т. е. n значений. Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g$$

Электроны с одинаковым значением l образуют в атоме энергетический подуровень (рис. 2.2).

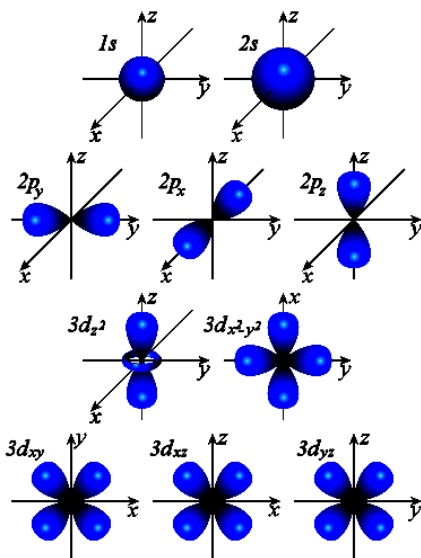


Рис. 2.2. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах

Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы. Решение уравнения Шредингера показало, что s -орбиталь ($l = 0$) имеет форму шара, p -орбиталь ($l = 1$) – форму гантели и т. д. Для электронов первого энергетического уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали s , для второго ($n = 2$) – две (s и p) и т. д. Таким образом, энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для $n = 1$ возможен только один подуровень с $l = 0$, для $n = 2$ – два с $l = 0$ и $l = 1$ и т. д. (табл. 2.2).

Таблица 2.2. Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

| n (энергетический уровень) | l (энергетический подуровень) | Обозначение подуровней |
|------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 1 | 0 | 1s |
| 2 | 0, 1 | 2s, 2p |
| 3 | 0, 1, 2 | 3s, 3p, 3d |
| 4 | 0, 1, 2, 3 | 4s, 4p, 4d, 4f |

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого $n = 1$ и $l = 0$, обозначают 1s. Состояние 4p означает, что электрон находится на четвертом энергетическом уровне ($n = 4$); форма орбитали соответствует гантели ($l = 1$) и т. д.

Магнитное квантовое число m – характеризует пространственную ориентацию орбитали. Оно зависит от орбитального квантового числа и принимает значения от $-l$ до 0 и от 0 до $+l$. Например, если орбитальное квантовое число равно 0 (s -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет одно значение (0), если орбитальное квантовое число равно 1 (p -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет три значения: -1 , 0 и $+1$, а если орбитальное квантовое число равно 2 (d -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет пять значений: -2 , -1 , 0, $+1$ и $+2$ и т. д. Таким образом, для каждого значения l имеется $(2l + 1)$ значений m . Все орбитали одного подуровня l обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга. Такие состояния электронов в квантовой механике называются вырожденными: p -состояние трехкратно вырождено, d -состояние – пятикратно и т. д.

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Дополнительное четвертое квантовое число – **спиновое** («*spin*» – вращение, веретено) – характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначают стрелками, направленными вверх и вниз.

2.3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней

Распределение электронов в многоэлектронных атомах по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам.

Принцип наименьшей энергии. Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей. Каждой атомной орбитали отвечает определенная энергия. Порядок следования атомной орбитали (АО) по энергии определяют **два правила Клечковского**:

1) энергия электрона в основном определяется значениями главного n и орбитального l квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма $(n + l)$ меньше.

Например, можно было бы предположить, что $3d$ -подуровень по энергии ниже, чем $4s$. Однако, согласно правилу Клечковского, энергия $4s$ -состояния меньше, чем $3d$, так как для $4s$ сумма $(n + l) = 4 + 0 = 4$, а для $3d - (n + l) = 3 + 2 = 5$;

2) в случае если сумма $(n + l)$ для двух подуровней одинакова (например, для $3d$ - и $4p$ -подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется электронами уровень с меньшим n . Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности: $4s - 3d - 4p$.

Например: ${}_{+21}\text{Sc } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$.

Таким образом, с учетом правил Клечковского, энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p < 7s \leq 5f \leq 6d < 7p.$$

Примечание. Знак \leq означает, что энергии АО близки, так что здесь возможно нарушение правил Клечковского.

Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома. Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом необходимо учитывать принцип Паули и два правила Гунда.

Принцип Паули определяет емкость АО: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только два электрона с противоположными спинами, т. е. для одной АО можно записать два возможных варианта ее заполнения: одним электроном \uparrow и двумя электронами $\uparrow\downarrow$. При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип Паули и взаи-

мозависимость между значениями n , l , и m определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне:

- на одной АО – 2 электрона;
- на подуровне l находится $2(2l + 1)$ электрона;
- на уровне n находится $2n^2$ электронов.

Два правила Хунда (Гунда) описывают порядок заполнения электронами АО одного подуровня:

Одно из них гласит: в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния (АО) таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальна. При этом энергия системы минимальна.

Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются валентными.

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называют s -элементами, p -элементами, d -элементами и f -элементами. Найденные по описанным правилам формулы валентных электронов называются каноническими. В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, так как правила Клечковского, принцип Паули и правила Гунда иногда нарушаются.

2.4. Периодический закон и свойства элементов

Периодический закон (современная формулировка): свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Значение данного закона состоит в том, что он является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, очень важным средством интерпретации, толкования химической информации, мощным инструментом предсказания свойств химических соединений и средством направленного поиска соединений с заранее заданными свойствами.

Существует много вариантов периодических таблиц химических элементов. Наибольшее распространение получили коротко- и длинно-периодный варианты.

В коротком варианте таблицы в больших периодах появляются элементы четных и нечетных подгрупп. У элементов четных подгрупп металлические свойства выражены более заметно, чем у элементов нечетных подгрупп. Поэтому вместе с типическими элементами 2-го периода

(Li – Ne) элементы четных подгрупп в каждом конкретном случае объединяются в главную подгруппу.

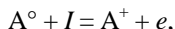
Другая подгруппа называется побочной. Так, Li, Na, K, Rb, Cs и Fr – щелочные металлы – объединяются в главную подгруппу I группы. Cu, Ag и Au составляют побочную подгруппу I группы. C, Si, Ge, Sn и Pb составляют главную подгруппу IV группы. В основных свойствах это неметаллы. Ti, Zr и Hf составляют побочную подгруппу IV группы. Это металлы. В подгруппах металлов валентными являются *s*- и *d*-электроны (*sd*-подгруппы), в подгруппах неметаллов валентными являются *s*- и *p*-электроны (*sp*-подгруппы).

Изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы носит периодический характер. Это обусловлено повторением строения внешних оболочек атомов, от которого зависят химические свойства.

Через определенное число элементов происходит как бы возврат к определенной точке, после чего повторяются свойства предыдущих элементов с некоторыми различиями. В горизонтальных рядах Периодической системы происходит изменение свойств элементов от типичных металлов в начале до неметаллов в конце. В вертикальных столбцах или группах находятся элементы, обладающие сходными свойствами. В I группе находятся элементы, образующие оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}$, во II группе – ЭO , в III группе – $\text{Э}_2\text{O}_3$ и т. д. Наибольшая валентность элементов каждой группы в их кислородных соединениях равна номеру группы.

Радиус атома – это расстояние от центра ядра до внешней электронной оболочки. Радиусы атомов элементов периодически изменяются в зависимости от заряда ядра их ядер и числа электронов.

При получении электроном энергии возможен переход электрона на иной энергетический уровень, отвечающий меньшей прочности его связи с ядром или большему радиусу атома $r_2 > r_1$. Энергия, требуемая для полного удаления электрона на бесконечно большое расстояние от ядра (r_∞), называется **энергией ионизации**, или **потенциалом ионизации**. При этом нейтральный атом превращается в положительно заряженный ион:



где A° – нейтральный атом;

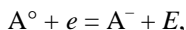
A^+ – положительно заряженный ион;

e – электрон;

$I (E_{\text{ион}})$ – энергия ионизации.

Наименьшим значением энергии ионизации обладают атомы щелочных металлов, наибольшим – атомы галогенов и благородных газов. Различают первый, второй и т. д. потенциалы ионизации, отвечающие отрыву первого, второго и т. д. электронов, при этом $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$. Таким образом, возрастание I_1 может служить характеристикой металлических свойств элементов.

Атомы элементов могут присоединять электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется *сродством к электрону*:



где A° – нейтральный атом;

A^{-} – отрицательно заряженный ион;

e – электрон;

E ($E_{\text{срод}}$) – сродство атома к электрону.

Сродство к электрону наиболее велико у галогенов и элементов подгруппы кислорода.

Существует величина, называемая электроотрицательностью (ЭО), которая позволяет учесть возможность нейтрального атома как присоединять электрон, так и его отдавать. *Электроотрицательность* – это также способность атома элемента смещать к себе электронную плотность других атомов при образовании химической связи. Она обозначается греческой буквой χ («хи»), при этом $\chi = 1/2(I_1 + E)$, где I_1 – первый потенциал ионизации и E – сродство к электрону. Базируясь на энергетических характеристиках процессов присоединения электрона к нейтральному атому и его отдачи, ЭО является обобщенной характеристикой, позволяющей более строго количественно описать свойства атомов элементов. Наименьшие значения ЭО имеют атомы щелочных металлов, наибольшие – атомы галогенов и благородных газов. Обычно используют шкалу относительных электроотрицательностей ОЭО по Л. Поллингу, в которой ЭО (Li) равна 1, а ЭО (F) принята равной 4. Существует также шкала ЭО по Малликену, в основу которой положены величины χ , для вычисления которых значения I и E получены с использованием так называемых орбитальных радиусов атомов. Потенциалы ионизации (энергии ионизации), сродство к электрону и электроотрицательность измеряют обычно в электрон-вольтах (эВ) или в килокалориях (1 ккал = 4,1840 кДж), 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-12}$ эрг = 23060 кал/моль = 96,48 кДж/моль.

Кисотно-основные свойства. Наиболее электроположительные металлы – щелочные – образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислородные кислоты. Изменение кислотно-основных свойств по периоду хорошо видно из свойств следующих соединений элементов 3-го периода:



По периодам уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот. В группах электроположительных элементов нарастает сила оснований: Be(OH)₂ является амфотерным соединением, Ba(OH)₂ – сильным основанием.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот: H₂O – амфолит, H₂Te – довольно сильная кислота.

Окислительно-восстановительные свойства. Наиболее электроположительные элементы, щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей.

По периодам ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в 3-м периоде восстановительная способность уменьшается, в последовательности: Na, Mg, Al, Si, P; окислительная способность растет в последовательности: P, S, Cl. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых им степеней окисления. По периоду число проявляемых элементами степеней окисления возрастает: Na проявляет две степени окисления, а Cl – шесть.

По группам нарастает восстановительная способность и уменьшается окислительная: во II группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в VII группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель – иод. Способность к комплексообразованию изменяется по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

Зависимости свойств элементов и их соединений обычно рассматриваются по вертикали в группе и по горизонтали в периоде. Однако еще Д. И. Менделеевым был сделан вывод о близости мольных объемов у соседей по диагональному направлению в Периодической системе. Особенно часто диагональное сходство элементов проявляется в явлении изоморфного замещения одними элементами других в кристаллах – гетеровалентный изоморфизм.

Лекция 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

- 3.1. Сущность химической связи.
- 3.2. Перекрывание атомных орбиталей.
- 3.3. Механизмы образования ковалентных связей.
- 3.4. Гибридизация атомных орбиталей.

3.1. Сущность химической связи

Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции. Атомы, которым до стабильной конфигурации не хватает незначительного числа электронов или, напротив, у которых имеется небольшой их избыток, обычно образуют электрически заряженные частицы – ионы. Положительно заряженные ионы (образующиеся при потере электронов) называют катионами, отрицательно заряженные ионы (образующиеся при приобретении электронов) – анионами. Заряд ионов редко превышает 3, т. е. атомы редко теряют или приобретают более 3 электронов. Атом натрия, соединяясь с атомом хлора, теряет 1 наружный электрон и превращается в катион, а атом хлора приобретает этот электрон и становится анионом. Их внешние электронные оболочки становятся заполненными и содержат по 8 электронов. Катион и анион притягиваются, образуя натрий хлорид.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют валентными. Валентность элемента равна числу связей, которые он способен образовать. Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены в периодической системе элементов в группы от I до VIII, причем номер группы совпадает с числом валентных электронов.

Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу и сближаются, но лишь до определенного предела. Когда расстояние между ионами становится слишком мало, их электронные облака начинают отталкиваться и дальнейшее сближение становится невозможным. Таким образом, есть определенное расстояние, на котором ионная пара наиболее стабильна. Его называют длиной ионной связи. Пространственное расположение заряженных частиц в веществе, имеющем ионный характер состояния, строго упорядоченно. В качестве примера ионных соединений можно привести обычную поваренную соль NaCl, в

которой ион натрия Na^+ связан с ионом хлора Cl^- или хлорид кальция CaCl_2 с соотношением между ионами кальция Ca^{2+} и хлорид-ионами Cl^- 1:2. Как NaCl , так и CaCl_2 электрически нейтральны.

Другой распространенный тип связи – ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определенными ориентациями атомных орбиталей в пространстве.

По мере изучения свойств веществ возникала необходимость их объяснения и описания. Прежде всего требовал объяснения сам факт образования молекул и структурных единиц (СЕ) из атомов, т. е. природа и величина энергии притяжения атомов в веществах – энергия химической связи. Было установлено также особое свойство химической связи, которое можно определить как насыщенность: атом в молекуле или СЕ обладает определенной валентностью и он может иметь небольшое число валентностей. Для свойств молекул и СЕ важно не только число тех или иных атомов в них, но и порядок расположения (теория строения А. М. Бутлерова), расстояние между атомами и геометрия молекул и СЕ (стереохимия – Вант-Гофф и Ле Бель). Наконец, вещества обладают определенными оптическими (цвет, спектры), электрическими (дипольный момент, заряды на атомах) и магнитными свойствами, которые должны быть объяснены с точки зрения их строения.

Представления о природе сил притяжения между атомами следовали за великими открытиями в физике: открытие закона всемирного тяготения – теория гравитационного взаимодействия атомов (Бергман и Бертолле); открытие электрических явлений – электрохимическая теория (Берцелиус); открытие электронов привело к развитию так называемых электронных теорий химических связей (Морозов, Коссель, Льюис, Писаржевский, Михайленко, Гейтлер и Лондон, Малликен и Гунд и др.).

Современная теория строения химических связей основана на квантово-механических представлениях о движении электронов в атомах, молекулах и других СЕ веществ; в ней доказано, что притяжение

между атомами можно представить как электростатическое взаимодействие электронных облаков и положительно заряженных ядер.

Химическая связь – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ. Энергия химической связи может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например: $\text{H}_2 = 2\text{H}$, $\Delta H^0 = E_{\text{H-H}} = 432 \text{ кДж}$. В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой. Метод валентных связей (МВС) основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

3.2. Перекрывание атомных орбиталей

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей (рис. 3.1). Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь.

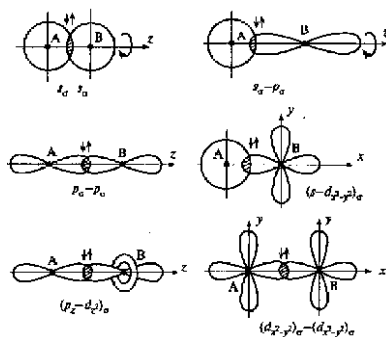


Рис. 3.1. Образование σ -связей

Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает структуру химической частицы.

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи образуются π -связи (рис. 3.2).

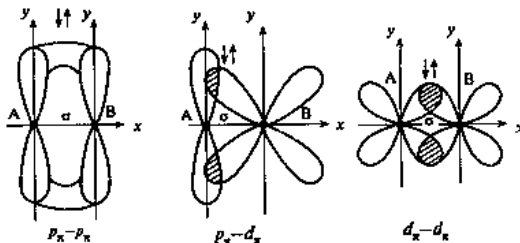
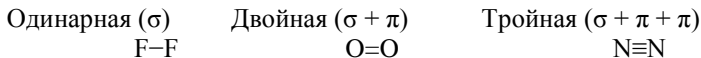


Рис. 3.2. Образование π -связей

Хотя энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи. С появлением π -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг σ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву π -связи. Число связей между атомами называется кратностью. Кратные связи имеют вид



Помимо σ - и π -связей возможно образование еще одного вида связи — δ -связи (рис. 3.3).

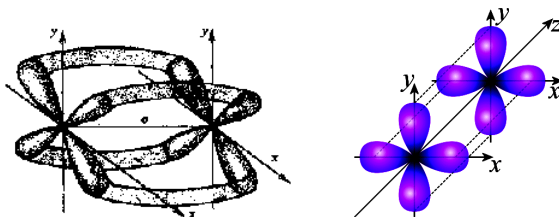


Рис. 3.3. Образование δ -связи

Обычно такая связь образуется после образования атомами σ - и π -связей при наличии у атомов d - и f -орбиталей путем перекрывания их «лепестков» сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4–5. Например, в октахлородиренат(III)-ионе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ между атомами рения образуются четыре связи.

3.3. Механизмы образования ковалентных связей

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, – один из главных факторов, который определяет не только тип, но и свойства этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции. Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента и зависит от эффективного заряда ядра атома, который может изменяться под влиянием соседних атомов или групп атомов, типа атомных орбиталей и характера их гибридизации.

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются ковалентная и ионная связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей $\Delta\chi$ элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B,$$

где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов А и В.

С учетом приближенности диапазонов значений $\Delta\chi$ это можно представить в виде схемы (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Основные типы химических связей

Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный.

При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. Например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответствующих атомных орбиталей появляются три пары электронов, связывающих атомы в молекулу (рис. 3.5).

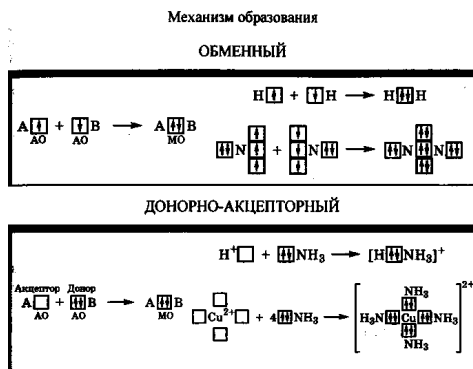


Рис. 3.5. Механизм образования химических связей

По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная *p*-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле BF_3 перекрывается с *p*-орбиталью иона F^- , выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе $[\text{BF}_4]^-$ все четыре ковалентные связи бор – фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из *s*- и *p*-орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает *d*-орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образовании связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl₂ образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные 3*p*-электроны. Кроме того, происходит перекрывание 3*p*-орбитали атом Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl-2, а также перекрывание 3*p*-орбитали атома Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl₂ является более прочной, чем молекула F₂, в которой ковалентная связь образуется только по обменному механизму:

| | | | | |
|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Молекулы | F ₂ | Cl ₂ | Br ₂ | I ₂ |
| Энергия связи, кДж/моль | 155 | 240 | 190 | 149 |

Направленность связи и геометрию молекулы можно охарактеризовать с помощью гибридизации.

3.4. Гибридизация атомных орбиталей

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга. При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома – выравнивание их энергии и формы.

Гибридизация – это смешивание и выравнивание электронных облаков по их форме и энергии. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с одним электроном, атомные орбитали со спаренными электронами и очень редко свободные атомные орбитали. В процессе гибридизации энергия гибридных облаков уменьшается, гибридные облака перекрываются только по типу σ -связи. Гибридизация является формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. В молекуле метана CH₄ существуют четыре связи

C–H, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три p - и одна s -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются s -орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО. В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания (рис. 3.6).

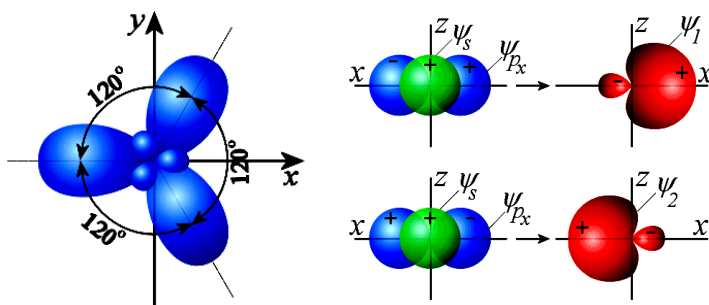


Рис. 3.6. Гибридные орбитали

Типы гибридизации

| Тип гибридизации | Геометрическая форма | Угол между связями | Примеры |
|------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|
| sp | линейная | 180° | BeCl_2 |
| sp^2 | треугольная | 120° | BCl_3 |
| sp^3 | тетраэдрическая | $109,5^\circ$ | CH_4 |
| sp^3d | тригонально-бипирамидальная | $90^\circ; 120^\circ$ | PCl_5 |
| sp^3d^2 | октаэдрическая | 90° | SF_6 |

Тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона (рис. 3.7).

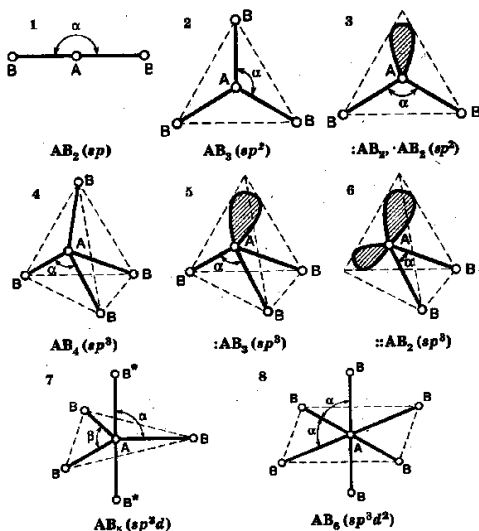


Рис. 3.7. Геометрия молекул по типу гибридизации

В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары. Например, молекула воды содержит 2 ковалентные химические связи между атомом кислорода и 2 атомами водорода. Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются 2 пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподеленные электронные пары). Все 4 пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии

друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород – водород равен $104,5^\circ$.

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов (H_2 , N_2 и т. д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, т. е. происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент. Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды. На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы NH_3 и NF_3 имеют тетраэдрическую геометрию с учетом неподеленной пары электронов.

Степени ионности связей азот – водород и азот – фтор составляют 15 и 19 % соответственно, а их длины – 101 и 137 нм соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте NF_3 . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары.

Таким образом, метод валентных связей (ВС) имеет следующие преимущества:

- 1) соответствие метода химической традиции (молекула состоит из атомов, локализованная связь принадлежит паре атомов);
- 2) простота описания сложных молекул с помощью схем ВС и структурных формул;
- 3) возможность описания основных типов молекул и взаимодействий, валентности атомов.

К недостаткам метода ВС относят:

- 1) громоздкость, неэкономность математического описания;
- 2) неверное описание свойств (магнитных, кратности связей, неполное описание геометрии) молекул простыми СВС и необходимость использования в связи с этим искусственных схем;
- 3) преувеличение роли локализованных связей.

Лекция 4. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

4.1. Межмолекулярные взаимодействия.

4.2. Агрегатные состояния вещества.

4.3. Гетерогенные системы.

4.1. Межмолекулярные взаимодействия

Термином «межмолекулярные взаимодействия» пользуются для описания всех типов взаимодействий между частицами, приводящих к образованию из них ассоциатов с достаточно определенной структурой. Возможность существования большинства веществ и в твердом, и в жидком состоянии однозначно свидетельствует о том, что между молекулами этих веществ действуют силы притяжения, которые принято называть межмолекулярными связями или взаимодействиями. Данное понятие используют и в тех случаях, когда речь идет о взаимодействиях с участием ионов, а также молекулярных и ионно-молекулярных ассоциатов. Поэтому эти взаимодействия в более общем виде можно называть «ассоциативными взаимодействиями». Иногда, особенно в молекулах биополимеров (белках, нуклеиновых кислотах и полисахаридах), наблюдается взаимодействие, т. е. ассоциация между разными группами или атомами одной молекулы, которое, хотя и называется внутримолекулярным, но по своей природе аналогично межмолекулярным взаимодействиям.

Все межмолекулярные взаимодействия имеют в основе электрическую природу, согласно которой разноименные заряды притягиваются, а одноименные отталкиваются. За счет межмолекулярных связей из отдельных частиц образуются ассоциаты, которые частично или полностью разрушаются при переходе вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое или газообразное. В зависимости от природы взаимодействующих частиц различают следующие типы межмолекулярных (межчастичных) взаимодействий: *ион-ионные, ион-дипольные, ориентационные (диполь-дипольные), индукционные (ион или диполь-индуцированный диполь), дисперсионные (мгновенный диполь – индуцированный мгновенный диполь), гидрофобные взаимодействия и водородные связи.*

Ион-ионное взаимодействие характерно при наличии в системе противоположно заряженных ионов и наблюдается не только для веществ с ионной кристаллической решеткой, но также в белках и нуклеиновых

кислотах. В белках ионизированные группы $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$ взаимодействуют между собой. Карбоксильные группы $-\text{COO}^-$ белков и фосфатные группы $(\text{RO})_2\text{POO}^-$ нуклеиновых кислот взаимодействуют с катионами металлов.

В организме (*in vivo*) молекулы белков и нуклеиновых кислот благодаря ион-ионным взаимодействиям образуют с биосубстратами ассоциаты различной устойчивости. Кроме того, эти взаимодействия участвуют в стабилизации определенных конформаций биомолекул. Ион-ионные взаимодействия молекул белков или нуклеиновых кислот с катионами металлов могут приводить к возникновению ковалентных связей с образованием комплексных соединений различной устойчивости. Поэтому энергия ион-ионных взаимодействий колеблется в широких пределах: 160–460 кДж/моль.

Энергия ион-ионных взаимодействий зависит от зарядов ионов и расстояния между их центрами, т. е. она увеличивается с ростом зарядов ионов и уменьшением их радиусов. Поэтому сила взаимодействия анионов нуклеиновых кислот с катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} максимальна в случае катиона магния, играющего большую роль в активации нуклеиновых кислот в клетке.

Ион-дипольное взаимодействие. Этот вид взаимодействия наблюдается между ионом и полярной молекулой или полярной группой, обладающими постоянным дипольным моментом. Когда ион взаимодействует с диполем, то к нему притягивается полюс диполя, несущий заряд, противоположный по знаку заряду иона. Энергия ион-дипольных взаимодействий зависит от заряда иона, дипольного момента постоянного диполя и расстояния между центром иона и серединой диполя. Ион-дипольные силы играют особо важную роль в водных растворах электролитов: диссоциация молекул электролитов на ионы обеспечивается взаимодействием образующихся ионов с полярными молекулами воды, т. е. их гидратацией. При этом в случае таких катионов «металлов жизни», как Mg^{2+} и Ca^{2+} , образуются достаточно устойчивые гидраты, например $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которые рассматриваются как аквакомплексы. Следовательно, ион-дипольное взаимодействие, так же, как и ион-ионное, может приводить к возникновению ковалентной связи между реагирующими частицами. Именно эти два вида взаимодействий часто лежат в основе образования ассоциатов: фермент – кофермент, фермент – субстрат и антиген – антитело, играющих важную роль в жизнедеятельности организмов.

Вещества, имеющие ионную кристаллическую решетку, состоящую из однозарядных ионов, за редким исключением легко раствори-

мы в воде, так как энергия гидратации этих ионов выше энергии кристаллической решетки. Напротив, многозарядные ионы в кристаллической решетке часто взаимодействуют друг с другом настолько сильно, что энергия решетки выше энергии гидратации. Поэтому такие соли, как CaCO_3 , BaSO_4 , AlPO_4 , практически нерастворимы в воде.

Ориентационное взаимодействие. Этот вид взаимодействия наблюдается между полярными молекулами, обладающими постоянным дипольным моментом. Полярные молекулы взаимно ориентируются таким образом, что отрицательный полюс одного диполя располагается вблизи положительного полюса другого диполя, что обеспечивает их взаимное притяжение. В результате ориентационного взаимодействия диполи устанавливаются в линию разноименными полюсами друг к другу или ориентируются антипараллельно.

Энергия ориентационного взаимодействия двух диполей зависит от их дипольных моментов и расстояния между центрами диполей. Следовательно, ориентационное взаимодействие существенно только между полярными молекулами, находящимися в непосредственной близости друг к другу, причем энергия этого взаимодействия очень сильно зависит от величины дипольного момента (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Молекулярные массы, дипольные моменты и температуры кипения органических соединений

| Соединение | Формула | Молекулярная масса, а. е. м. | Дипольный момент, Д | Температура кипения, К (°С) |
|------------------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Пропан | $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{CH}_3$ | 44 | 0,0 | 231 (-42) |
| Диметиловый эфир | CH_3OCH_3 | 46 | 1,3 | 249 (-24) |
| Ацетальдегид | CH_3CHO | 44 | 2,7 | 293 (+20) |
| Ацетонитрил | CH_3CN | 41 | 3,9 | 355 (+72) |

Ориентационное взаимодействие значительно слабее, чем ион-дипольное.

Индукционное взаимодействие наблюдается между неполярной молекулой и ионом или молекулой с постоянным диполем. Под действием электрического поля последних электронное облако неполярной молекулы деформируется, т. е. в ней индуцируется диполь. Наиболее склонны к индукционному взаимодействию легкополяризуемые неполярные молекулы. Примером индукционного взаимодействия является растворимость неполярных, но легко поляризуемых молекул иода I_2 в воде и значительное повышение растворимости иода в присутствии аниона Γ^- вследствие взаимодействия $\Gamma^- + \text{I}_2 = \text{I}_3^-$ с образованием комплексного

иона I_3^- , который хорошо растворяется в воде. В результате индукционного взаимодействия иод образует комплексы характерного синего цвета с крахмалом или поливиниловым спиртом, молекулы которых содержат много полярных групп –ОН. Энергия индукционного взаимодействия неполярной молекулы с ионом меняется по закону $1 / r^4$, а с диполем – по закону $1 / r^6$. Индукционное взаимодействие обычно слабее ориентационного.

Дисперсионное взаимодействие. Это взаимодействие мгновенный диполь – индуцированный мгновенный диполь. Оно является самым слабым из всех видов межмолекулярных взаимодействий, но в то же время наиболее универсальным. В чистом виде проявляется при взаимодействии неполярных молекул. Постоянное движение электронов в молекуле, а также колебание ядер вызывают появление в молекуле мгновенного диполя, под действием которого в соседней молекуле индуцируется также мгновенный диполь. Флуктуации электронных плотностей в молекуле или атоме происходят непрерывно, а их результирующим эффектом является слабое, но важное по своему значению взаимное притяжение этих частиц. Энергия дисперсионного взаимодействия меняется по закону $1 / r^6$.

Дисперсионные взаимодействия обычно тем сильнее, чем больше размеры атомов и молекул, по той причине, что внешние электроны в них удерживаются менее прочно. Это способствует появлению более сильных мгновенных диполей. Так, за счет дисперсионных взаимодействий газообразные вещества, молекулы которых неполярны, переходят в жидкое и твердое состояния только при очень низких температурах.

4.2. Агрегатные состояния вещества

В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: твердое, жидкое, газообразное и плазменное. Эти состояния называются агрегатными состояниями вещества (рис. 4.1).

В газах расстояние между молекулами много больше размеров молекул. Если газу не мешают стенки сосуда, его молекулы разлетаются.

В жидкостях и твердых телах молекулы расположены ближе друг к другу и поэтому не могут удаляться далеко друг от друга.

Агрегатные состояния вещества (от лат. *aggrego* – присоединяю, связываю) – это состояния одного и того же вещества, переходы меж-

ду которыми сопровождаются скачкообразным изменением его свободной энергии, энтропии, плотности и других физических свойств. Все вещества (за некоторым исключением) могут существовать в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Так, вода при нормальном давлении $p = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм ртутного столба}$ и при температуре $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизуется в лед, а при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ кипит и превращается в пар. Четвертым агрегатным состоянием вещества часто считают плазму.

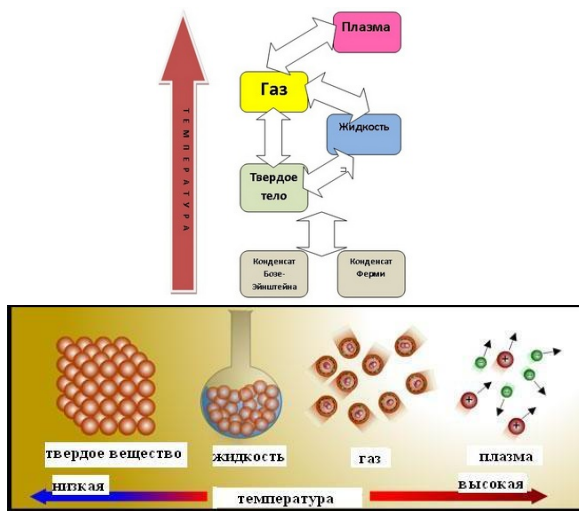


Рис. 4.1. Агрегатные состояния вещества

Переход из одного агрегатного состояния в другое называется *фазовым переходом*.

Переход вещества из твердого состояния в жидкое называют *плавлением*, а температуру, при которой это происходит, – *температурой плавления*. Переход вещества из жидкого состояния в твердое называют *кристаллизацией*, а температуру перехода – *температурой кристаллизации*.

Количество теплоты, которое выделяется при кристаллизации тела либо поглощается телом при плавлении, отнесенное к единице массы тела, называют *удельной теплотой плавления* (кристаллизации) λ :

$$Q = \lambda m.$$

При кристаллизации выделяется такое же количество теплоты, какое поглощается при плавлении.

Существует особая категория тел – *аморфные тела*, – у которых не имеется определенной температуры плавления (кристаллизации).

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называют *парообразованием*. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое называют *конденсацией*. Количество теплоты, необходимое для парообразования (выделяющееся при конденсации):

$$Q = Lm,$$

где L – *удельная теплота парообразования* (конденсации).

Парообразование, происходящее с поверхности жидкости, называют *испарением*. Испарение может происходить при любой температуре. Переход жидкости в пар, происходящий по всему объему тела, называют *кипением*, а температуру, при которой жидкость кипит, – *температурой кипения*.

Наконец, *сублимация* – это переход вещества из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкую стадию.

Если прочие параметры внешней среды (в частности, давление) остаются постоянными, то температура тела в процессе плавления (кристаллизации) и кипения не изменяется.

Важно знать и понимать, каким образом осуществляются переходы между агрегатными состояниями веществ. Схема таких переходов изображена в виде графика на рис. 4.2.

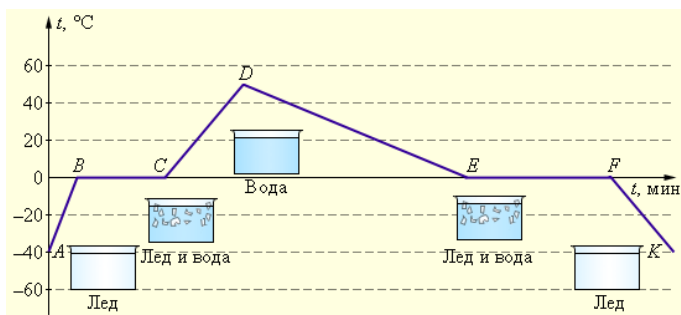


Рис. 4.2. График плавления и отвердевания кристаллических тел:
 AB – нагревание льда; BC – плавление льда; CD – нагревание воды;
 DE – охлаждение воды; EF – отвердевание воды; FK – охлаждение льда

Если количество молекул, покидающих жидкость, равно количеству молекул, возвращающихся в жидкость, то говорят, что наступило динамическое равновесие между жидкостью и ее паром. Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называют **насыщенным**.

Агрегатное состояние вещества зависит от физических условий, в которых оно находится, главным образом от температуры и от давления. Определяющей величиной является отношение средней потенциальной энергии взаимодействия молекул к их средней кинетической энергии. Так, для твердого тела это отношение больше 1, для газов меньше 1, а для жидкостей приблизительно равно 1. Переход из одного агрегатного состояния вещества в другое сопровождается скачкообразным изменением величины данного отношения, связанным со скачкообразным изменением межмолекулярных расстояний и межмолекулярных взаимодействий.

В газах межмолекулярные расстояния велики, молекулы почти не взаимодействуют друг с другом и движутся практически свободно, заполняя весь объем. В жидкостях и твердых телах – конденсированных средах – молекулы (атомы) расположены значительно ближе друг к другу и взаимодействуют сильнее.

Индивидуальное вещество в газообразном состоянии характеризуется следующими величинами: P – давлением; T или t – температурой, измеряемой в градусах Кельвина или Цельсия; V – объемом; m – массой всего газа; M – молярной массой. Взаимосвязь между этими величинами устанавливают газовые законы. При этом используют простейшую модель газообразного состояния веществ – идеальный газ, которая основана на следующих допущениях: 1) между частицами газа отсутствуют силы взаимодействия; 2) сами частицы представляют собой материальные точки.

Вначале были установлены газовые законы, справедливые для постоянной массы данного газа (т. е. $m = \text{const}$ и $M = \text{const}$), и, кроме того, одна из оставшихся величин (P , V , T) также поддерживается постоянной.

1. $T = \text{const}$ (изотермический процесс).

Взаимосвязь между изменением P и V выражают законом Бойля – Мариотта:

$$P_1V_1 = P_2V_2, \text{ или } PV = \text{const}.$$

2. $P = \text{const}$ (изобарический процесс).

Взаимосвязь между изменением V и t выражают законом Гей-Люссака:

$$V_1 = V_0(1 + \alpha t),$$

где α – коэффициент удельного объемного расширения, равный для всех газов $1/273$ град $^{-1}$. Если это значение подставить в уравнение и температуру выразить в шкале Кельвина, то закон Гей-Люссака будет иметь вид

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2, \text{ или } V / T = \text{const.}$$

3. $V = \text{const}$ (изохорический процесс).

Взаимосвязь между P и t выражают законом Шарля:

$$P_1 = P_0(1 + \alpha t).$$

В более удобной форме закон Шарля можно записать в следующем виде:

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2, \text{ или } P / T = \text{const.}$$

На основе трех частных законов можно легко вывести объединенный газовый закон. Изобразим в координатах $p - V$ две изотермы (рис. 4.3).

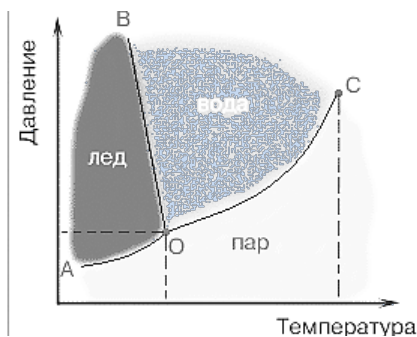


Рис. 4.3. Диаграмма состояния воды

Линии OA , OB и ось P выделяют ту область на диаграмме состояния воды, где существует лед. Линии OA , OC и ось t выделяют область существования водяного пара: лед и жидкая вода могут испаряться и при комнатной температуре. В метеосводках часто сообщают о вели-

чине относительной влажности воздуха. Некоторые вещества на воздухе подвергаются гидролизу, потому что в воздухе всегда содержится водяной пар. Линии *OB* и *OC* ограничивают область существования воды в виде жидкости. Линия *OB* отвечает тем температурам и давлениям, при которых могут одновременно сосуществовать лед и вода. Линия *OC* характеризует зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления. Линия *OA* позволяет описать возгонку льда. Точка *O* – тройная точка ($t = 0,00760$ °C, $P = 4,7$ мм рт. ст.), в которой сколь угодно долго в равновесии могут находиться лед, вода и водяной пар. Точка *C* – критическая точка ($t = 374$ °C, $P = 218$ атм). При температурах, выше критической, водяной пар ведет себя как газ, который никаким повышением давления нельзя перевести в конденсированное состояние. Почти для каждого вещества можно привести свою диаграмму состояния.

Состояние газа в точке 1 характеризуется параметрами P_1, V_1, T_1 , в точке 2 – P_2, V_2, T_2 . Перевести систему из точки 1 в точку 2 можно, например, по пути 1–3 ($T = \text{const}$) и по пути 3–2 ($P = \text{const}$). Состояние газа в точке 3 будет характеризоваться величинами $P_3 = P_2, V_3, T_3 = T_1$.

Чтобы установить взаимосвязь между P_1, V_1, T_1 и P_2, V_2, T_2 , рассмотрим взаимосвязь этих величин с параметрами газа в промежуточной точке 3. Процесс 1–3 – изотермический, поэтому $P_1V_1 = P_3V_3$, или $P_1V_1 = P_2V_3$ и $V_3 = P_1V_1 / P_2$.

Процесс 3–2 – изобарический, поэтому $V_3 / T_3 = V_2 / T_2$, или $V_3 / T_1 = V_2 / T_2$ и $V_3 = V_2T_1 / T_2$.

Приравнивая и объединяя величины с одинаковыми индексами, получим

$$P_1V_1 / T_1 = P_2V_2 / T_2 \text{ или } PV / T = \text{const} -$$

объединенный газовый закон, из которого легко можно получить частные законы.

Подчеркнем, что объединенный газовый закон, как и частные законы, справедлив только для постоянной массы данного газа.

После того как было установлено экспериментально, что 1 моль любого газа при нормальных условиях ($P = 1$ атм = $1,013 \cdot 10^5$ Па; $t = 0$ °C или $T = 273$ К) занимает объем $22,4$ дм³, объединенный газовый закон для одного моля любого газа стали записывать следующим образом:

$$PV = RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Действительно, объединенный газовый закон для любой постоянной массы газа (а значит, и для 1 моля газа) имеет вид: $P_1V_1 / T_1 = P_2V_2 / T_2$, или $PV / T = \text{const}$, но и для 1 моля газа const имеет одно и то же значение для всех реальных газов при таких условиях, при которых они ведут себя как идеальный газ. Обозначив эту постоянную R , газовая постоянная равна работе расширения 1 моля идеального газа при нагревании на 1 К при постоянном давлении. Чтобы найти численное значение R , необходимо знать, какой объем занимает газ при каких-либо определенных значениях P и T . Проще всего считать условия нормальными, тогда

$$R = PV / T = P_0V_0 / T_0,$$

и в Международной системе единиц $R = 8,3144$ Дж / (моль · К).

Левая часть уравнения увеличивается в ν раз, так как ν молей займут в ν раз больший объем, а правая часть не изменится (R – постоянная величина, а T не зависит от числа молей). Чтобы уравнение было справедливо для ν молей, следует умножить правую часть на ν :

$$PV = \nu RT,$$

где $\nu = m / M$ (число молей равно общей массе газа, деленной на молярную массу).

Подставляя это значение в уравнение, получим

$$PV = m / MRT.$$

Уравнение идеального газа называют уравнением Клапейрона – Менделеева, оно выражает взаимосвязь между всеми величинами, характеризующими газ, а поэтому является наиболее общим в приближении модели идеального газа.

Из уравнения Клапейрона – Менделеева можно вывести ряд простых, но важных следствий.

1. Многие газовые реакции происходят при постоянных температуре и давлении. При этих условиях $V = (RT / P)\nu = \text{const } \nu$. Уравнение есть закон Авогадро, который утверждает, что в равных объемах газов при постоянных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

2. Другое интересное следствие касается плотности газов. Из уравнения следует, что $\rho = m / V = (P / RT)M = \text{const}$ при постоянных давлении и температуре. Это означает, что при этих условиях плотность газа

определяется только его молярной массой. Такой результат позволяет ввести понятие относительной плотности одного газа по другому:

$$D_1 = \rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2.$$

Эта величина показывает, во сколько раз первый газ тяжелее второго при одинаковых условиях.

3. Если реакция происходит в замкнутом сосуде ($V = \text{const}$) при постоянной температуре, то $P = (RT / V)v = \text{const } v$. Это соотношение означает, что в замкнутом сосуде при заданных условиях давление зависит только от общего числа молекул газов (рис. 4.4).

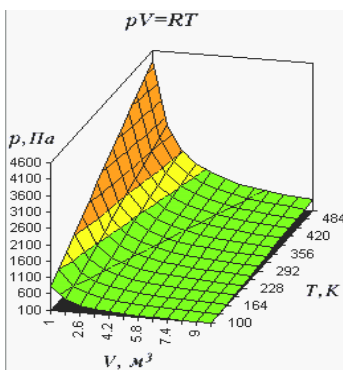


Рис. 4.4. Уравнение идеального газа

В жидком состоянии молекулы очень близко расположены друг к другу и поэтому достаточно велики силы межмолекулярного взаимодействия. Вместе с тем тепловое движение молекул приводит к их хаотическому движению и этим жидкость напоминает газ. Если между молекулами жидкости могут образовываться водородные связи, то наряду с мономерными молекулами в жидкости могут появиться димерные, тримерные и т. д. Величину межмолекулярного взаимодействия в жидком состоянии можно оценить по той энергии (теплоте испарения), которую нужно затратить, чтобы 1 моль жидкости перевести в пар. По температуре кипения и величине мольной теплоты испарения можно судить и о величине водородных связей, если для молекул данного вещества они возможны. Это приводит к сохранению жидкостями и твердыми телами своего объема. Однако характер движения молекул в твердых телах и жидкостях различен, чем и объясняется различие их структуры и свойств.

У твердых тел в кристаллообразном состоянии атомы совершают лишь колебания вблизи узлов кристаллической решетки; структура этих тел характеризуется высокой степенью упорядоченности – дальним и ближним порядками. Тепловое движение молекул (атомов) жидкости представляет собой сочетание малых колебаний около положений равновесия и частых перескоков из одного положения равновесия в другое. Последние и обуславливают существование в жидкостях лишь ближнего порядка в расположении частиц, а также свойственные им подвижность и текучесть.

Плавление – это переход вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое. Этот процесс происходит при нагревании, когда телу сообщают некоторое количество теплоты $+Q$. Например, легкоплавкий металл свинец переходит из твердого состояния в жидкое, если его нагреть до температуры $327\text{ }^{\circ}\text{C}$. Свинец запросто плавится на газовой плите, например в ложке из нержавеющей стали (известно, что температура пламени газовой горелки – $600\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура плавления стали – $1300\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Если, плавя свинец, измерять его температуру, то можно обнаружить, что сначала она плавно возрастает, но после некоторого момента остается постоянной, несмотря на дальнейшее нагревание. Этот момент соответствует плавлению. Температура держится постоянной до тех пор, пока весь свинец не расплавится, и только после этого начинает повышаться снова. При охлаждении жидкого свинца наблюдается обратная картина: температура падает до момента начала затвердевания и остается постоянной все время, пока свинец не перейдет в твердую фазу, а потом вновь понижается.

Аналогичным образом ведут себя все чистые вещества. Постоянство температуры при плавлении имеет большое практическое значение, поскольку позволяет градуировать термометры, изготавливать плавкие предохранители и индикаторы, которые расплавляются при строго заданной температуре.

Атомы в кристалле колеблются около своих положений равновесия. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает и достигает некоторой критической величины, после чего кристаллическая решетка разрушается. Для этого требуется дополнительная тепловая энергия, поэтому в процессе плавления температура не повышается, хотя тепло продолжает поступать.

Температура плавления вещества зависит от давления. Для веществ, у которых объем при плавлении возрастает (а таких подавляющее боль-

шинство), увеличение давления повышает температуру плавления и наоборот. У воды объем при плавлении уменьшается (поэтому, замерзая, вода разрывает трубы), и при повышении давления лед плавится при более низкой температуре. Аналогичным образом ведут себя висмут, галлий и некоторые марки чугунов. При затвердевании атомы вновь выстраиваются в определенном порядке и выделяется теплота затвердевания. Как только тело полностью затвердевает, его температура начинает понижаться.

В отличие от других агрегатных состояний вещества плазма представляет собой газ заряженных частиц (ионов, электронов), которые электрически взаимодействуют друг с другом на больших расстояниях. Это определяет ряд своеобразных свойств плазмы. Плазма – это ионизированный газ с одинаковой плотностью как положительных, так и отрицательных зарядов. Как известно, при сильном нагревании любое вещество переходит в третье агрегатное состояние – газ. Если продолжать разогревать полученное газообразное вещество, то на выходе получим вещество с резко увеличенным процессом термической ионизации, составляющие газ атомы распадаются, образуя ионы. Данное состояние можно наблюдать невооруженным глазом. Наше Солнце – звезда, как и миллионы остальных звезд и галактик во вселенной есть не что иное, как высокотемпературная плазма.

К сожалению, на Земле в естественных условиях плазма не существует. Но наблюдать мы ее все же можем, например вспышку молнии. В лабораторных условиях плазму впервые удалось получить в результате пропускания через газ высокого напряжения (рис. 4.5). В настоящее время многие из нас пользуются плазмой в быту – это обычные газоразрядные лампы дневного света. На улицах сплошь и рядом наблюдается неоновая реклама, которая есть не что иное, как низкотемпературная плазма в стеклянных трубках.

Для того чтобы из газообразного состояния перейти к плазме, газ необходимо ионизировать. От числа атомов зависит напрямую и степень ионизации. Еще одним условием является температура.

До 1879 г. физика описывала и руководствовалась всего тремя агрегатными состояниями веществ. Пока английский ученый, химик и физик Уильям Крукс не начал проводить опыты по исследованию проводимости электричества в газах. К его открытиям причисляют открытие элемента талия, получение гелия в лабораторных условиях и, конечно, первые опыты с получением холодной плазмы в газоразрядных трубках. Привычный нам термин «плазма» был применен впервые в

1923 г. американским ученым Ленгмюром, а позднее и Тонксоном. До этого времени «плазмой» обозначали лишь бесцветную составляющую крови или молока.



Рис. 4.5. Низкотемпературная плазма

Современные исследования показывают, что, вопреки распространенному мнению, в состоянии плазмы находится порядка 99 % всего вещества во вселенной. Все звезды, все межзвездное пространство, галактики, туманности, солнечный ветер – типичные представители плазмы. На земле мы можем наблюдать такие природные явления, как молния, северное сияние, «огни святого Эльма», ионосфера Земли и, конечно, огонь. Человек также научился применять плазму себе во благо. Благодаря четвертому агрегатному состоянию вещества мы можем пользоваться газоразрядными лампами, плазменными телевизорами, дуговой электросваркой, лазерами. Кроме того, явления плазмы мы можем наблюдать при ядерном взрыве или запуске космических ракет.

По классификации плазму делят на низкотемпературную и высокотемпературную, равновесную и неравновесную, идеальную и неидеальную. Низкотемпературная плазма характеризуется малой степенью ионизации (порядка 1 %) и температурой до 100 тыс. градусов. Именно поэтому плазму такого рода часто используют в различных технологических процессах (нанесение алмазной пленки на поверхность, изменение смачиваемости вещества, озонирование воды и т. д.).

Высокотемпературная, или «горячая», плазма обладает практически 100%-ной ионизацией (именно такое состояние и подразумевают под четвертым агрегатным состоянием) и температурой до 100 млн. градусов. В природе – это звезды. В земных условиях именно высокотемпературная плазма используется для опытов термоядерного синтеза. Контролируемая реакция достаточно сложна и энергозатратна, а вот неконтролируемая зарекомендовала себя как оружие колоссальной мощности – термоядерная бомба, испытанная СССР 12 августа 1953 г.

Получение плазмы. Чтобы перевести газ в состояние плазмы, нужно оторвать хотя бы часть электронов от атомов, превратив эти атомы в ионы. Такой отрыв от атомов называют ионизацией. В природе и технике ионизация может производиться различными путями. Самые распространенные из них:

- ионизация тепловой энергией;
- ионизация электрическим разрядом;
- ионизация давлением;
- ионизация лазерным излучением.

Использование плазмы. Наиболее широко плазму применяют в светотехнике – в газоразрядных лампах, освещающих улицы. Гуляя вечером по улицам города, мы любуемся световыми рекламными, не думая о том, что в них светится неоновая или аргоновая плазма. Пользуемся лампами дневного света. Всякий, кто имел «удовольствие» устроить в электрической сети короткое замыкание, встречался с плазмой. Искра, которая проскакивает между проводами, состоит из плазмы электрического разряда в воздухе. Дуга электрической сварки – тоже плазма. Любое вещество, нагретое до достаточно высокой температуры, переходит в состояние плазмы. Легче всего это происходит с парами щелочных металлов, таких как натрий, калий, цезий. Обычное пламя обладает некоторой теплопроводностью; оно, хотя и в слабой степени, ионизировано, т. е. является плазмой. Причина этой проводимости – ничтожная примесь натрия, который можно распознать по желтому свечению. Для полной ионизации газа нужна температура в десятки тысяч градусов. Кроме того, плазма применяется в самых разных газоразрядных приборах: выпрямителях электрического тока, стабилизаторах напряжения, плазменных усилителях и генераторах сверхвысоких частот (СВЧ), счетчиках космических частиц. Все так называемые газовые лазеры (гелий-неоновый, криптоновый, на диоксиде углерода и т. п.) на самом деле плазменные: газовые смеси в них ионизованы электрическим разрядом. Свойствами, характерными для плазмы, обладают электроны проводимости в металле (ионы, жестко закрепленные в кри-

сталлической решетке, нейтрализуют их заряды), совокупность свободных электронов и подвижных «дырок» (вакансий) в полупроводниках. Поэтому такие системы называют *плазмой твердых тел*. Газовую плазму принято разделять на *низкотемпературную* – до 100 тыс. градусов и *высокотемпературную* – до 100 млн. градусов. Существуют генераторы низкотемпературной плазмы – плазмотроны, в которых используют электрическую дугу. С помощью плазмотрона можно нагреть почти любой газ до 7000–10000 градусов за сотые и тысячные доли секунды. С созданием плазмотрона возникла новая область науки – плазменная химия: многие химические реакции ускоряются или идут только в плазменной струе. Плазмотроны применяют и в горно-рудной промышленности, и для резки металлов. Созданы также плазменные двигатели, магнитогидродинамические электростанции. Разрабатывают различные схемы плазменного ускорения заряженных частиц. Центральной задачей физики плазмы является проблема управляемого термоядерного синтеза. Термоядерными называют реакции синтеза более тяжелых ядер из ядер легких элементов (в первую очередь изотопов водорода – дейтерия D и трития T), протекающие при очень высоких температурах. В естественных условиях термоядерные реакции происходят на Солнце: ядра водорода соединяются друг с другом, образуя ядра гелия, при этом выделяется значительное количество энергии. Искусственная реакция термоядерного синтеза была осуществлена в водородной бомбе.

4.3. Гетерогенные системы

Переходы из более упорядоченного по структуре агрегатного состояния в менее упорядоченное могут происходить не только при определенных температуре и давлении, но и непрерывно. Возможность непрерывных переходов указывает на некоторую условность выделения агрегатных состояний вещества. Это подтверждается существованием аморфных твердых тел, сохраняющих структуру жидкости, нескольких видов кристаллического состояния у некоторых веществ, жидких кристаллов, существованием у полимеров особого высокоэластичного состояния, промежуточного между стеклообразным и жидким, и др.

В связи с этим в современной физике вместо понятия агрегатного состояния используют более широкое понятие «фазы».

Если в системе есть реальные поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то систему

называют гетерогенной (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, – гомогенной (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Фаза – это совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход.

Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ, в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений. Компонентом называют вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

Дисперсные системы – это гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную *дисперсионную среду*, в которой распределена *дисперсная фаза* в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

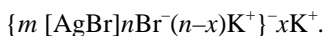
Грубодисперсные системы имеют размеры частиц свыше 1 мкм (удельная поверхность – не более 1 м²/г), тонкодисперсные, или *коллоидные*, системы содержат частицы от 1 нм до 1 мкм (удельная поверхность – сотни квадратных метров на грамм). По агрегатному состоянию их подразделяют:

- на газодисперсионные – аэрозоли (дымы, пыли, туманы), порошки, волокнистые материалы;
- жидкодисперсионные с твердой дисперсной фазой – грубодисперсные суспензии и пасты, высокодисперсные золи и гели;
- жидкодисперсионные с жидкой дисперсной фазой – грубодисперсные эмульсии, высокодисперсные эмульсии и латексы;
- жидкодисперсионные с газовой дисперсной фазой – грубодисперсные газовые эмульсии и пены;
- твердодисперсионные – например, рубиновые стекла, минералы типа опала, микропористые материалы.

Золи (от нем. *sol* – лиозоли, коллоидные растворы) – высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. Части-

цы дисперсной фазы золя вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называют мицеллами. Размер частиц лиозоля – в пределах 10^{-7} – 10^{-5} см. Мицеллы лиофильных зольей состоят из дифильных (например, состоящих из гидрофильной и гидрофобной части) молекул, которые находятся в термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами. Пример, мыло в воде.

Лиофобные золи неравновесны и требуют стабилизации. Например, мицеллы лиофобного золя бромида серебра:



Золь – это коллоидно-дисперсная система с изолированными друг от друга, а **гель** – с соприкасающимися (агрессивными) коллоидными частицами; **суспензия** – грубодисперсная система с относительно малой, а **паста** – большой концентрацией дисперсной фазы.

Лекция 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- 5.1. Состав и структура комплексного иона.
- 5.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений.
- 5.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.
- 5.4. Образование и разрушение комплексов.
- 5.5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения метода валентных связей.

5.1. Состав и структура комплексного иона

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные, соединения (КС). В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов (Fe, Cu, Zn, Co и др.) с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространственной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минеральные, органические и органо-минеральные комплексные соединения. Необходимо уметь рассчитывать координационное число

иона-комплексобразователя и заряд комплексного иона, а также составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексобразователь Fe^{2+}) и хлорофилл (комплексобразователь Mg^{2+}), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров.

| Кислоты | Основания | Соли | Неэлектролиты |
|----------------------------|---|---|---|
| $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ |
| $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ | $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ | $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ |

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} и элементов VIII группы периодической системы.

В последнее время в научной литературе наряду с термином «комплексные соединения» часто употребляют тождественный ему термин «координационные соединения». Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексообразования*.

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах. Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

Состав, строение и свойства соединений, которые позднее назвали комплексными (или координационными), в свое время не вписывались в сложившиеся представления химической теории. Систематизировать и осмыслить перечисленные выше свойства и явления в течение более чем 100 лет пытались многие ученые, но наиболее полно это удалось сделать швейцарскому химику А. Вернеру (за что впоследствии ему была присуждена Нобелевская премия).

Согласно теории А. Вернера, отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома (иона) металла, который называют *комплексообразователем*. Типичные ком-

плексообразователи – катионы металлов побочных подгрупп: Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.

В ближайшем окружении центрального атома располагаются ковалентно с ним связанные анионы кислот или электронейтральные молекулы, которые называют *лигандами*. Типичные лиганды – анионы кислот (галогенид-ионы, CN^- , NO_2^-), молекулы NH_3 , H_2O и др.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером *внутренней сферой комплекса*. В формулах координационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет *внешнюю сферу*.

Число связей, образуемых центральным атомом с лигандами, называют его *координационным числом (КЧ)*, а число связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом, называют *дентатностью* лиганда. Координационное число центрального атома – сложная функция, зависящая от размера и заряда центрального атома и лигандов, но оно обычно в 2 раза больше заряда комплексообразователя; уточнить его, так же, как и наиболее характерные для него лиганды, можно с помощью справочника. Примеры монодентатных лигандов: Cl^- , F^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NH_3 , H_2O .

К числу бидентатных лигандов относят $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ – этилендиамин, оксалат- и карбонат- ионы. Примером полидентатных лигандов может служить этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА).

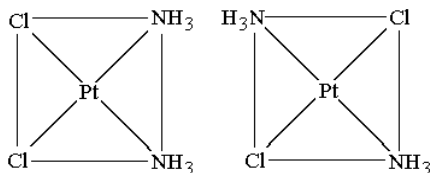
Центральный атом с координированными вокруг него лигандами образуют *внутреннюю сферу* комплекса. При написании полной формулы комплекса внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками.

Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Например: $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$.

Если заряд внутренней сферы не равен нулю, то имеется *внешняя сфера*, состоящая из ионов с противоположным знаком (эти ионы могут быть также комплексными). Последовательность записи формулы комплекса определяют зарядами внешней и внутренней сфер: сначала пишут катион, затем – анион. Например: $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2(\text{SO}_4)$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Внутренняя сфера комплекса может быть смешанной (включать не одинаковые, а разные лиганды): $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$.

Изомерия комплексных соединений проявляется в существовании соединений с одинаковым составом, но различным строением, вследствие чего эти соединения обладают разными свойствами.

Геометрические (или цис-, транс-) изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



Цис- или транс- изомерия возможна для комплексов со смешанной внутренней сферой квадратного или октаэдрического строения и обусловлена различным пространственным расположением пары одинаковых лигандов относительно центрального атома. Если одинаковые лиганды располагаются в соседних вершинах квадрата или октаэдра, то такой изомер называют цис-изомером, если в противоположных – транс-изомером.

Гидратные изомеры различаются распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}2\text{H}_2\text{O}$. Ионизационные изомеры различаются распределением лигандов – анионов между внутренней и внешней сферами: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]\text{Br}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

Координационная изомерия возможна для комплексных соединений, у которых и катион и анион комплексные, и обусловлена переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Комплексные соединения имеют и важное прикладное значение. Многие из них обладают низкой растворимостью, высокой прочностью, яркой окраской, поэтому реакции комплексообразования весьма ценны для качественного обнаружения ионов. Пионерами в этой области были русские ученые М. А. Ильинский и Л. Л. Чугаев.

В настоящее время более 30 % всех реакций, используемых в качественном анализе, основаны на комплексообразовании. Существует метод объемного анализа – комплексонометрия, основанный на применении в качестве титрантов растворов поликарбонатов аминокислот, носящих общее название комплексоны.

Комплексообразование осуществляется во многих процессах, протекающих в живых организмах. В виде аквакомплексов находятся в крови,

лимфе и тканевых жидкостях ионы щелочных и щелочноземельных металлов, выполняющих в организмах важные и многообразные физиологические функции. Что касается ионов d -элементов, то вследствие высокой комплексообразующей способности они находятся в организмах исключительно в виде комплексов с белками и входят в состав хром-протеидов, ферментов, витаминов и других жизненно важных соединений.

5.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений

Комплексные соединения классифицируют следующим образом:

1. Классификация по заряду внутренней сферы.

Как отмечалось ранее, заряд внутренней сферы комплекса равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если этот заряд положительный, то комплекс относят к катионным, если отрицательный – к анионным, если нулевой – к неэлектролитам.

Примеры: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ – катионные комплексы;

$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$ – анионные комплексы;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – комплексные неэлектролиты.

2. Классификация по типу лигандов:

- аминокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака или другие амины: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Pt}(\text{En})_3]\text{Cl}_4$ (En – этилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$);

- аквакомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;

- гидроксокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы: $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;

- ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются анионы кислот: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Существуют также смешанные комплексы, в состав внутренней сферы которых входят различные типы лигандов.

Название комплексного соединения, как и название соли, начинают с названия аниона, за которым следует название катиона в родительном падеже. Для того чтобы освоить номенклатуру комплексных соединений, необходимо научиться правильно называть комплексные анионы и катионы.

Название комплексного иона (или электронейтральной комплексной частицы) начинают с указания числа лигандов и их типа. Число лиган-

дов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

Названия наиболее распространенных лигандов: F^- – фторо-; Cl^- – хлоро-; Br^- – бромо-; I^- – иодо-; OH^- – гидроксо-; SO_3^{2-} – сульфито-; NO_2^- – нитро-; NH_3 – аммин-; CN^- – циано-; H_2O – аква-.

Если комплексная частица – анион, то к названию лигандов (которые называют справа налево) добавляют корень латинского названия элемента-комплексообразователя и окончание «-ат».

Если в состав внутренней сферы комплекса входят в качестве лигандов и молекулы, и анионы, то в первую очередь называют анионы (с окончанием на «-о»), а затем молекулы. Если для комплексообразователя возможно несколько степеней окисления, то ее указывают в круглых скобках римской цифрой.

Примеры: $Na[Al(OH)_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия;

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат(III) калия;

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат(II) калия;

$Na[Au(CN)_2]$ – дицианоаурат(I) натрия.

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диамминсеребра(I);

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ – хлорид дихлоротетраамминплатины(IV);

$[Cu(H_2O)_4]SO_4$ – сульфат тетрааквамеди(II).

При составлении названия электронейтрального комплекса дают русское название комплексообразователя в именительном падеже:

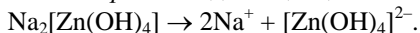
$[Cr(H_2O)_3F_3]$ – трифторотриаквахром(III);

$[Pt(NH_3)_4Br_2]$ – дибромотетраамминплатина(II).

5.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

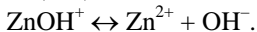
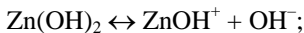
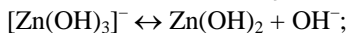
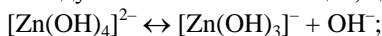
Как отмечалось ранее, химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – ионная, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – ковалентные. Вследствие этой особенности комплексные соединения диссоциируют двояко.

Комплексное соединение диссоциирует на ионы внешней сферы и комплексный ион как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной* диссоциацией комплексного соединения:

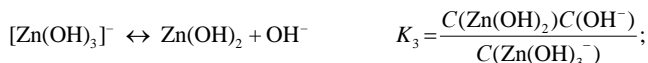
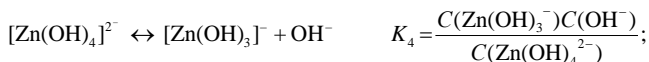


Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс

называют *вторичной* диссоциацией комплексного соединения. Таким образом, вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами:



Диссоциация комплексных ионов, как и диссоциация других слабых электролитов, характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом случае константа равновесия называется *константой нестойкости* комплексного соединения. Чем менее устойчив комплекс, тем больше его константа нестойкости. Каждой ступени вторичной диссоциации соответствует своя константа нестойкости:



Суммарному процессу $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$ соответствует общая константа нестойкости $K_{\text{общ}} = \frac{C(\text{Zn}^{2+})C^4(\text{OH}^-)}{C(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}$.

Очевидно, что $K_{\text{общ}} = K_1K_2K_3K_4$.

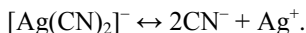
Величину, обратную константе нестойкости, называют *константой устойчивости комплекса*:

$$K_{\text{общ. уст}} = 1 / K_{\text{общ. нест}}$$

$$K_{1 \text{ уст}} = 1 / K_{1 \text{ нест}}; K_{2 \text{ уст}} = 1 / K_{2 \text{ нест}}; K_{3 \text{ уст}} = 1 / K_{3 \text{ нест}}; K_{4 \text{ уст}} = 1 / K_{4 \text{ нест}}.$$

Чем более устойчив комплекс, тем больше константа устойчивости. Константы нестойкости и устойчивости приводят в справочниках. С помощью справочных таблиц можно определить, какие комплексы наиболее характерны для заданных катионов, а также уточнить коор-

динационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.



Выражение константы нестойкости комплексного иона имеет вид

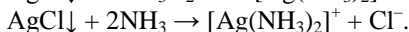
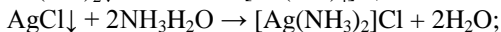
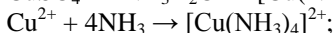
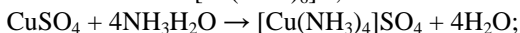
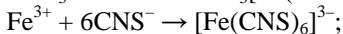
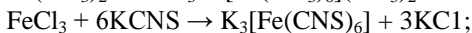
$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}} = 1,4 \cdot 10^{-20}.$$

5.4. Образование и разрушение комплексов

Аквакомплексы образуются при растворении большинства «простых» солей металлов в воде:

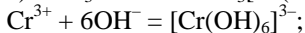
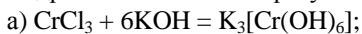


Соединения многих *d*-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием аминокомплексов:

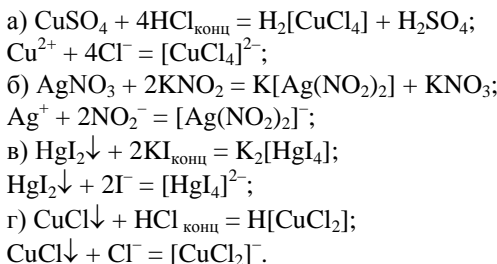


Примечание. Аммиачные комплексы Fe^{2+} и Fe^{3+} не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовывать растворимые аминокомплексы.

Гидроксокомплексы образуют *амфотерные* металлы:

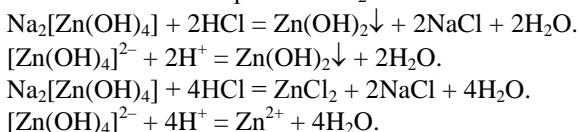


Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений *d*-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:

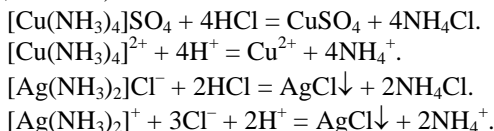


Вследствие того что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался еще более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной характеристики конкурирующих реакций (константы ионно-молекулярного равновесия) определить преимущественное направление реакции довольно сложно.

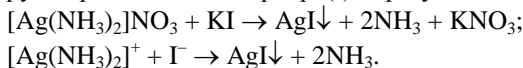
В то же время некоторые из этих превращений протекают практически необратимо и прогнозируются на качественном уровне. Например, все гидросокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот вследствие связывания лигандов (ионов OH^-) с ионами H^+ с образованием слабейшего электролита – H_2O .



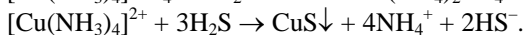
Большинство амминокомплексов *d*-металлов IV периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы H^+ связывают молекулы NH_3 , образуя более слабый электролит – ионы $[\text{NH}_4]^+$ ($K_{\text{нест}[\text{NH}_4]^+} = 5,6 \times 10^{-10}$).



Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение. При добавлении иодида калия к раствору нитрата диамминсеребра(I) образуется осадок иодида серебра:

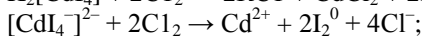
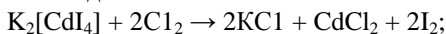


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

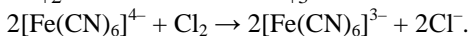
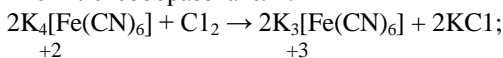


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

- лиганда:

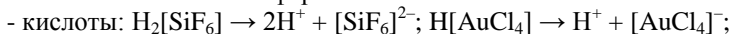


- комплексообразователя:



Процесс комплексообразования сильно влияет на величины восстановительных потенциалов катионов *d*-металлов. Если восстановленная форма катиона металла образует с данным лигандом более устойчивый комплекс, чем его окисленная форма, то потенциал возрастает. Снижение потенциала происходит, когда более устойчивый комплекс образует окисленная форма. Эти особенности окислительно-восстановительных свойств ионов «металлов жизни» в биокомплексах очень важны для понимания биохимических процессов, протекающих при их участии.

Кисотно-основные свойства комплексных соединений. Комплексные соединения могут проявлять кислотно-основные свойства за счет ионов H^+ и OH^- внешней сферы:



- основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$ и, кроме того, за счет диссоциации их лигандов. Последнее особенно характерно для природных комплексов, содержащих белки, которые, как известно, являются амфолитами. Кисотно-основные свойства лигандов, связанных с комплексообразователем, часто выражены более ярко, чем кислотно-основные свойства свободных лигандов.

5.5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения метода валентных связей

В представлениях метода валентных связей (МВС) ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и лигандами, образуются по донорно-акцепторному механизму, в ре-

зультате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплекссообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 5.1).

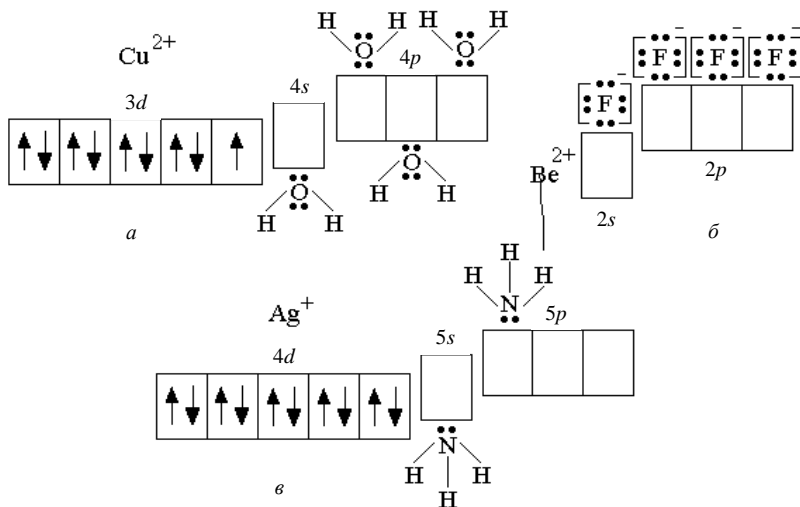


Рис. 5.1. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов: а – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; б – $[\text{BeF}_4]^{2-}$; в – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплекссообразователя). Так, например, из рис. 5.1 видно, что в образовании $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ задействованы две орбитали Ag^+ , одна из них s -, другая – p -орбиталь. Для того чтобы связи с NH_3 были равными по энергии, необходима sp -гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ имеет линейное строение. При образовании $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ задействованы четыре вакантные орбитали цинка, одна s -типа и три – p -типа. Для равноценности образуемых связей необходима sp^3 -гибридизация, вследствие этого ион должен иметь тетраэдрическую геометрию.

Раздел II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Лекция 6. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- 6.1. Основные понятия термодинамики.
- 6.2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики.
- 6.3. Закон Гесса и его следствие.
- 6.4. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.
- 6.5. Свободная энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца.

6.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы. Одним из основных понятий в термодинамике является система.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Классификация систем и их характеристики. В зависимости от однородности различают гомогенные и гетерогенные системы.

Гомогенная система – это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела. Гомогенными системами являются, например, воздух, вода, истинные растворы.

Гетерогенная система – это разнородная система, состоящая из двух или более частей, отличающихся по свойствам, между которыми есть поверхность раздела, где свойства системы резко меняются. Гетерогенными системами являются, например, молоко, цельная кровь, смеси воды и льда, воды и масла. Для гетерогенных систем часто используют понятие «фаза». В этих случаях фаза рассматривается как часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковые свойства и ограничена границей раздела. Например, в молоке имеются три фазы: водная фаза, представляющая собой водный раствор солей, углеводов, белков и других веществ, в которой распределены две другие фазы: мелкие капельки жидких жиров и маленькие частички твердых жиров. Существующие на Земле живые системы – гетерогенные. Они всегда

отделены от окружающей среды оболочкой, и, кроме того, внутри каждой живой клетки имеется множество различных мембран – границ между ее частями.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные, закрытые и открытые.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, а обмен веществом исключен.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом, а следовательно, и информацией. Живой организм представляет собой открытую систему, жизнедеятельность которой невозможна без постоянного обмена веществом, энергией и информацией с окружающей средой. Абсолютно изолированных систем в природе нет.

В термодинамике принято различать три состояния системы: равновесное, стационарное и переходное.

Термодинамическое равновесное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе. Термодинамическое равновесное состояние – это прежде всего устойчивое состояние системы. Для выведения системы из этого состояния необходим обмен энергией или веществом между системой и окружающей средой. Важно различать состояния термодинамического равновесия и химического равновесия; последнее всегда имеет динамический характер, так как достигается в результате выравнивания скоростей обратимых процессов.

Стационарное состояние системы характеризуется постоянством свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией и информацией между системой и окружающей средой.

Для живого организма характерно стационарное состояние, а не равновесное, означающее для него смерть, так как прекращаются потоки вещества, энергии и информации между организмом и окружающей средой, обеспечивающие его жизнедеятельность.

Когда система переходит из одного равновесного или стационарного состояния в другое, то она находится в переходном состоянии. Переходное состояние характеризуется изменением свойств системы во времени.

Состояние системы характеризуется определенной совокупностью физических и химических величин, которые называются параметрами системы. Параметрами являются: масса m , количество вещества (число молей n), объем V , температура t , давление p , концентрация C . Значение параметра можно измерять непосредственно. Параметры системы разделяют на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные параметры – это параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры – это параметры, значения которых не зависят от числа частиц в системе (температура, давление, концентрация).

Различие экстенсивных и интенсивных параметров четко проявляется при взаимодействии систем, когда значения экстенсивных параметров суммируются, а интенсивных – усредняются.

Наряду с параметрами для характеристики состояния системы используют функции состояния. Их значения рассчитывают по соответствующим формулам исходя из значений параметров, описывающих данное состояние системы. Такой величиной является, например, энергия. *Функции состояния системы – всегда экстенсивные величины.*

Значения параметров и функций состояния системы определяются только состоянием системы. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение этих величин, т. е. Δ не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы (их значениями в этих двух состояниях).

Переход системы из одного состояния в другое является процессом.

Процесс – это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

В термодинамике изменение Δ параметра или функции состояния системы в результате процесса вычисляют как разность их значений, характеризующих конечное и начальное состояние системы.

В отличие от состояния системы, которое характеризуется значением параметра или функции состояния, характеристикой процесса является их изменение или постоянство.

Процессы разделяют в зависимости от изменения параметров системы на изотермические, изобарические, изохорические:

изотермический процесс $T = \text{const}, \Delta T = 0;$

изобарический процесс $p = \text{const}, \Delta p = 0;$

изохорический процесс $V = \text{const}, \Delta V = 0.$

Для описания движения материи в живых организмах, по мнению автора, необходимо знать три величины: энергию, энтропию и информацию.

Энергия E (кДж/моль) – это количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, включая перемещение системы в целом и ее взаимодействие с окружающей средой.

В зависимости от формы движения различают тепловую, электрическую, химическую, ядерную и другие виды энергии. Термодинамика рассматривает превращение тепловой энергии в другие виды – механическую, химическую, электрическую и т. д. Движение материи включает перемещение частиц, которое характеризуется кинетической энергией $E_{\text{кин}}$, и взаимодействие частиц, которое характеризуется потенциальной энергией $E_{\text{пот}}$.

6.2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики

Для описания энергетического состояния системы используют ее функцию состояния – внутреннюю энергию U (кДж/моль).

Внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы, которая равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц этой системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях: $U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$. Внутренняя энергия включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения всей системы в целом. Внутренняя энергия – это функция состояния, абсолютное значение которой определить невозможно, так как любая термодинамическая система материальна, а материя с точки зрения ее строения неисчерпаема. Экспериментально можно определить изменение внутренней энергии при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом взаимодействии обмен энергией может осуществляться в виде работы и теплоты.

Работа – это энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

Работа A в термодинамике считается положительной, когда она совершается системой против внешних сил окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы уменьшается.

Теплота – это энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

В термодинамике теплота Q считается положительной, если она сообщается системе из окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы увеличивается.

Работа и теплота не являются свойствами системы, а характеризуют процесс обмена энергией системы с окружающей средой, поэтому их величины зависят от пути процесса, по которому система перешла из одного состояния в другое. Термины «работа» и «теплота» означают как сам процесс передачи энергии, так и величину передаваемой при этом энергии.

Первое начало (или первый закон) термодинамики и есть закон сохранения энергии. Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается всем опытом человечества. Ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Закон сохранения энергии подтверждает положение диалектического материализма о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии: теплоту и работу. Поэтому первое начало термодинамики и устанавливает соотношение между тепловой энергией Q и работой A при изменении общей энергии системы ΔU . Изменение общей энергии системы выражается уравнением $\Delta U = U_2 + U_1$.

Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы непосредственно вытекает: в любом процессе изменение внутренней энергии какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой: $\Delta U = Q - A$. Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неуничтожаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга. *В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.*

Уравнение $Q = \Delta U + A$ является математическим выражением первого начала термодинамики, которое в данном случае имеет следующую формулировку: *подведенное к системе тепло Q идет на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение внешней работы A .*

Если изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало, то уравнение первого начала термодинамики можно записать в следующем виде:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

где δQ – бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой;

dU – бесконечно малое приращение внутренней энергии системы;

δA – бесконечно малая работа (элементарная работа), совершаемая системой в том же процессе.

При переходе системы из одного состояния в другое внутренняя энергия в одних случаях увеличивается, в других – уменьшается. В соответствии с этим изменение внутренней энергии ΔU имеет положительный знак или отрицательный. При пользовании уравнением первого начала термодинамики необходимо, чтобы все величины, входящие в это уравнение, были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в джоулях. Система может переходить из одного состояния в другое различными путями. Но в соответствии с законом сохранения энергии изменение внутренней энергии ΔU системы не зависит от пути перехода: оно одинаково во всех случаях, если одинаковы начальное и конечное состояния системы. Количество же теплоты и количество работы A зависят от этого пути. Однако, как бы ни менялись значения Q и A при разных путях перехода системы из одного состояния в другое, их алгебраическая сумма всегда одинакова, если только одинаковы начальное и конечное состояния системы. Первое начало термодинамики имеет огромное философское значение. Утверждая неуничтожаемость энергии, оно тем самым обосновывает и неуничтожаемость материи, поскольку энергия без материи существовать не может. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращением энергии.

6.3. Закон Гесса и его следствие

Во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии. Соответственно и все законы термохимии являются следствием первого начала термодинамики.

В 1836 г. Г. И. Гесс установил закон термохимии: *тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает*. Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ A_1, A_2, A_3, \dots в продукты реакции B_1, B_2, B_3, \dots , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий (рис. 6.1).

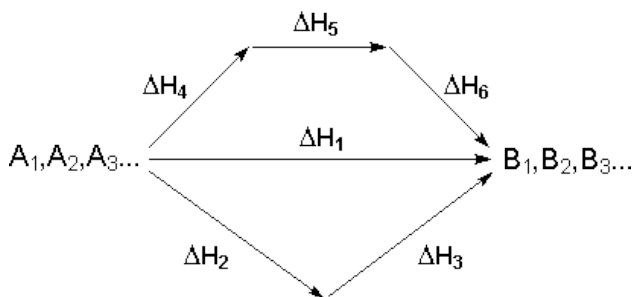
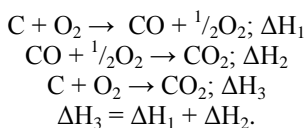


Рис. 6.1. Различные пути обобщенного химического процесса превращения

Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$.

Этот закон также является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях. Так, CO_2 можно получить непосредственно, сжигая углерод в кислороде, или же сначала сжигать его до CO , а затем уже до углекислого газа. Суммарные тепловые эффекты в обоих случаях равны.



Он дает возможность вычислять тепловые эффекты, не проводя химических реакций. Этот закон выполняется также в физиологии и в биохимии. Так, количество теплоты, получаемой от окисления пищевых продуктов в организме в результате целой серии сложных реакций, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в калориметрической бомбе, оказались тождественными. В качестве продукта неполного окисления белков из организма выделяется мочевина. Именно этим объясняется, что при полном сжигании белка в калориметрической бомбе теплоты выделяется больше, чем при окислении его в живом организме.

В термохимических расчетах часто пользуются следствиями, которые непосредственно вытекают из закона Гесса.

Следствие первое. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковому конечным, то разница

между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое. Это следствие используют в термохимических расчетах. Пользуясь следствием из закона Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты перехода из одного аллотропного состояния в другое. Так, при переходе от алмаза к графиту выделяется $\Delta H = -1,9$ кДж/моль; при переходе от графита к алмазу поглощается $\Delta H = 1,9$ кДж/моль.

Следствие второе. В 1870 г. Лавуазье и Лаплас установили следующую закон: *количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.*

Закон Лавуазье – Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии и имеет большое практическое применение. Он выполняется при образовании химических соединений из более сложных веществ. Например, теплота образования Li_2CO_3 из Li_2O и CO_2 равна 13 кДж. Для разложения же одного моля Li_2CO_3 на исходные оксиды Li_2O и CO_2 необходимо затратить также 13 кДж.

Закон Гесса дает возможность определять тепловые эффекты таких реакций, которые или нереализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца. На основании этого закона с термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями.

6.4. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики

Наряду с энергией для характеристики движения частиц в термодинамике используется еще одна функция состояния – энтропия.

Энтропия S – это термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, т. е. неоднородности расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии системы в условиях термодинамически обратимого процесса равно отношению передаваемой теплоты к абсолютной температуре, при которой осуществляется данный процесс (Дж/(моль · кг)):

$$S = \frac{Q}{T}.$$

Энтропия является экстенсивным свойством системы, поэтому изменение энтропии системы в результате какого-либо процесса равно

разности энтропии конечного и начального состояний системы, независимо от пути процесса:

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}.$$

Описание движения материи невозможно без таких термодинамических характеристик, как энергия и энтропия. Если энергия количественно характеризует интенсивность движения и взаимодействия частиц в системе, то энтропия – мера неупорядоченности системы, т. е. расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии ΔS в процессе превращения энергии из одного вида в другой характеризует величину рассеяния энергии при этом процессе. Чем больше ΔS в процессе превращения энергии из одного вида в другой, тем меньше коэффициент полезного действия (КПД) этого процесса. Именно этим объясняется низкий КПД при превращении тепловой энергии в электрическую (теоретический КПД $\approx 40\%$). В то же время в гальваническом элементе, где химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, КПД может достигать 98%. В первом случае хаотические формы движения частиц необходимо превратить в направленное движение, т. е. имеем сильное изменение энтропии. Во втором случае направленное движение электронов и ионов, сопровождающее химическую реакцию, превращается в направленное движение заряженных частиц, т. е. упорядоченность движения частиц сохраняется и поэтому изменение их энтропии и рассеяние энергии незначительно.

Для полной характеристики движения частиц в системе наряду с энергией и энтропией автор считает необходимой еще одну функцию состояния – информацию.

Информация I – это мера организованности системы, т. е. упорядоченности расположения и движения ее частиц. Информация выражается в битах, причем 1 бит информации эквивалентен 10–23 Дж/К, т. е. является очень малой термодинамической величиной. Энтропия и информация являются статистическими характеристиками движения, описывающими его с противоположных сторон. Это видно из взаимосвязи этих величин с соответствующими вероятностями данного состояния:

$$S = k \ln WI = k \ln w = k \ln \frac{1}{w},$$

где W – термодинамическая вероятность, равная числу возможных состояний системы при заданных значениях энергии, объема и числа частиц (W – очень большая величина);

w – математическая вероятность данного информационного состояния системы (w – очень малая величина);

k – постоянная Больцмана, Дж/(моль · К);

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,36 \cdot 10^{-23}.$$

Видимая эквивалентность информации и энтропии подобна эквивалентности массы и энергии по закону Эйнштейна: $E = mc^2$. Для самоорганизующихся систем наряду с законами сохранения массы, электрического заряда, энергии имеет место еще один закон сохранения:

$$I + S = \text{const.}$$

При этом, конечно, обе величины измеряются в одинаковых единицах, а значение их суммы зависит от типа системы. Это соотношение означает, что энтропия есть мера недостатка информации. При возрастании I убывает S и наоборот. Физический смысл этого закона: за полученную информацию система платит уменьшением своей энтропии, поэтому получение системой любой информации всегда связано с возрастанием энтропии в окружающей среде. Живые организмы – это высокоупорядоченные системы, содержащие колоссальное количество информации и, соответственно, обедненные энтропией. Понятие «информация системы» тесно связано с ее структурой, поэтому целесообразно для характеристики соответствующих систем (нуклеиновые кислоты, белки, водные системы) использовать термин «структурно-информационные свойства».

Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов. Самопроизвольным, или спонтанным, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.

Следовательно, самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. На основе первого закона термодинамики можно сформулировать один из важных принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Например, капля дождя всегда самопроизвольно падает вниз, уменьшая при этом свою потенциальную энергию.

Эту каплю воды в то же время необходимо рассматривать как совокупность очень большого числа молекул, когда происходит процесс ее испарения, протекающий самопроизвольно, несмотря на то, что он эндотермический (требует поступления энергии из окружающей среды). Следовательно, для описания условий протекания самопроизвольных процессов одного энергетического принципа недостаточно, особенно в системах, состоящих из большого числа частиц. Главное изменение, которое происходит при испарении капли, заключается в переходе системы из жидкого состояния (с частично упорядоченным состоянием частиц) в парообразное, в котором частицы не упорядочены. Таким образом, для описания движения в системах, содержащих большое число частиц, необходимо учитывать неупорядоченность расположения и движения этих частиц, т. е. энтропию системы.

Значение энтропии системы как меры ее неупорядоченности зависит от агрегатного состояния и природы вещества, температуры, давления и сложности системы.

Энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем энтропия его в жидком состоянии, а последняя больше энтропии этого вещества в твердом состоянии:

$$S_{\text{г}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{тв}}.$$

Энтропия простых веществ зависит от их аллотропной формы:

$$S(\text{C}_{\text{графит}}) > S(\text{C}_{\text{алмаз}}), S(\text{O}_2) > S(\text{O}_2).$$

Энтропия системы при повышении температуры возрастает, так как увеличивается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } T_1 > T_2, \text{ то } S_1 > S_2.$$

Энтропия системы при повышении давления уменьшается, так как снижается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } p_1 > p_2, \text{ то } S_1 < S_2.$$

Энтропия системы с увеличением ее сложности повышается, так как возрастает число видов частиц и вариантов их расположения.

Для энергетической характеристики вещества при стандартных условиях наряду со стандартной энтальпией используют стандартную энтропию вещества S° . В отличие от стандартной энтальпии, стандартная энтропия простых веществ не равна нулю. Энтропия всех веществ всегда > 0 . В случае идеально упорядоченного кристалла при температуре 0 К его энтропия $S = 0$. Это дает естественную нулевую точку отсчета

для значений энтропии (отсутствующую для ранее рассмотренных функций состояния U и H) и позволяет измерить или теоретически рассчитать абсолютные значения энтропии. Поэтому перед символом энтропии вещества не ставят знак Δ . Значения энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин.

Изменение стандартной энтропии в химической реакции ΔS_p° определяют разностью алгебраических сумм стандартных энтропий продуктов реакции Y_j и исходных веществ X_i с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_p^\circ = \sum \nu_j S_j^\circ(Y_j) - \sum \nu_i S_i^\circ(X_i).$$

Второй закон (второе начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических. Сначала рассмотрим изолированную систему, где исключен обмен энергией и веществом. Допустим, что в изолированной системе находятся два любых газа, например, гелий и аргон, которые не взаимодействуют между собой и не перемешаны. Естественно, эти два газа будут самопроизвольно и необратимо смешиваться, а все свойства системы останутся без изменения, за исключением ее энтропии. В исходном состоянии системы, когда газы еще не смешались, ее энтропия $S_{\text{нач}}$ меньше, чем энтропия $S_{\text{кон}}$ состояния после смешивания газов, характеризующегося неупорядоченностью расположения и движения молекул газов. Следовательно, в результате самопроизвольного необратимого процесса в изолированной системе ее энтропия возросла:

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} > 0.$$

На основе этого сформулирован второй закон термодинамики для изолированных систем.

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$.

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

- 1) стремление системы к достижению минимума энергии;

2) стремление системы к максимуму энтропии, т. е. к неупорядоченности.

Все процессы, при которых энергия в системе уменьшается, а энтропия возрастает, протекают самопроизвольно. Самопроизвольность других процессов зависит от того, какая из этих двух тенденций (энергетическая или энтропийная) окажется более эффективной, какая из этих противоборствующих тенденций получит перевес над другой. В этом проявляется противоречивость материального мира.

6.5. Свободная энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца

Для однозначной формулировки условие протекания самопроизвольных процессов в любых системах необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию, которая характеризовала бы одновременно и энергетику, и неупорядоченность данных систем. Впервые такую термодинамическую функцию ввел Д. У. Гиббс, и в память об этом выдающемся американском ученом ее назвали энергией Гиббса.

Биохимические реакции обычно происходят при изобарно-изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение ее энтропии и температуры. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность в тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является энергия Гиббса G :

$$G = H - TS.$$

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях. Энергию Гиббса называют также изобарно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией.

Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах, были введены новые термодинамические функции состояния: изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) и изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца).

Функция $F = U - TS$ есть изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца), определяющий направление и предел самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе, находящейся в изохорно-изотермических условиях.

Подобно другим термодинамическим параметрам и функциям, характеризующим состояние системы, изменение энергии Гиббса в результате любого процесса определяется только конечным и начальным состоянием системы, независимо от пути процесса:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$$

Для полной энергетической характеристики вещества при стандартных условиях используют стандартную энергию Гиббса образования вещества ΔG° , значение которой дано в справочной литературе. Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования условно принята равной нулю. Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляют по следующему уравнению:

$$\Delta G^\circ_p = \sum v_j \Delta G^\circ_j(Y_j) - \sum v_i \Delta G^\circ_i(X_i),$$

где $\Delta G^\circ_p(Y_j)$, $\Delta G^\circ_p(X_i)$ – стандартные энергии Гиббса продуктов реакции Y_j и исходных веществ X_i ;

v_j и v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений ΔH и ΔS для этих процессов по уравнению:

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

где ΔH – характеризует полное изменение энергии системы при p , $T = \text{const}$ и отражает стремление системы к минимуму энергии;

$T\Delta S$ – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности;

ΔG – характеризует ту часть энергии, которую можно превратить в работу, и является термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания любых процессов при p , $T = \text{const}$.

Второй закон термодинамики для любых систем формулируется следующим образом: в системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$, или $\Delta G < 0$.

Таким образом, в соответствии со вторым законом термодинамики, самопроизвольно ($\Delta G_p < 0$) протекают все экзотермические реакции ($\Delta H_p < 0$) при любой температуре, если они сопровождаются увеличением энтропии ($\Delta S_p > 0$). Эндотермические реакции ($\Delta H_p > 0$), сопровождающиеся уменьшением энтропии ($\Delta S_p < 0$), не могут протекать самопроизвольно при любой температуре, так как в этих случаях $\Delta G_p > 0$.

Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называют *экзэргоническими реакциями*, они могут совершаться самопроизвольно. Если в течение экзэргонической реакции энергия Гиббса только понижается, то такая реакция протекает в данных условиях самопроизвольно и необратимо. *Эндэргонические реакции* требуют подвода энергии, так как $\Delta G_p > 0$.

При постоянных объеме и температуре следует:

$$\delta F' \leq TdS - dU;$$

$$\delta F' \leq -d(U - TS)$$

или

$$\delta F' \leq -dA,$$

где $A = U - TS$.

Полученная функция называется изохорно-изотермическим потенциалом, или энергией Гельмгольца, или свободной энергией.

Убыль энергии Гельмгольца может быть превращена в полезную работу. На этом основании ее называют свободной энергией. Таким образом, внутренняя энергия состоит из двух частей: свободной энергии $U = A + TS$, которая может быть превращена в полезную работу A , и связанной энергии TS , которая может быть превращена только в тепло.

Энергия Гельмгольца является функцией состояния системы и имеет размерность энергии. Для систем, не совершающих полезной работы (систем постоянного состава) при $\delta F' = 0$, используя уравнения и при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получим $\Delta A \leq 0$, т. е. $A_{\text{кон}} \leq A_{\text{исх}}$. При постоянных объеме и температуре энергия Гельмгольца может служить признаком равновесия процессов или их самопроизвольности: при равновесии она постоянна и минимальна по величине, ее убыль указывает на самопроизвольный процесс.

Полный дифференциал функции A имеет вид

$$dA = dU - TdS - SdT, \text{ при } \delta F' = 0 dA \leq - (SdT + PdV).$$

Используя выражения для частных производных и учитывая, что A является функцией объема и температуры, получим:

$$dA = (\partial A / \partial T)_V dT + (\partial A / \partial V)_T dV.$$

Таким образом, частные производные по объему и температуре соответственно имеют вид

$$\begin{aligned} (\partial A / \partial T)_V &= -S; \\ (\partial A / \partial V)_T &= -P, \end{aligned}$$

т. е. энергия Гельмгольца убывает с ростом объема и температуры. Для обратимых процессов (т. е. при равновесии) имеем:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta U + T(\partial A / \partial T)_V.$$

Или, так как

$$F'_{\max} = -\Delta A,$$

имеем

$$F'_{\max} = -\Delta U - T(\partial F'_{\max} / \partial T)_V.$$

Поскольку $-\Delta F = A_{\max}$, можно записать:

$$-\Delta G = A_{\max} - P\Delta V = A^*_{\max}.$$

Величину A'_{\max} называют максимальной полезной работой (максимальная работа за вычетом работы расширения). Основываясь на принципе минимума свободной энергии, можно сформулировать условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической любой реакции ΔG°_{298} есть мера химического сродства исходных веществ. Основываясь на уравнении, можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину ΔG и сделать некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин ΔH и ΔS .

1. Экзотермические реакции; $\Delta H < 0$:

а) если $\Delta S > 0$, то ΔG всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно;

б) если $\Delta S < 0$, реакция будет идти самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$ (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции; $\Delta H > 0$:

а) если $\Delta S > 0$, процесс будет самопроизвольным при $\Delta H < T\Delta S$ (высокие температуры);

б) если $\Delta S < 0$, то ΔG всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Величины ΔF и ΔG имеют смысл максимальной работы химической реакции, проводимой изотермически и обратимо (например, в электрохимическом элементе). Величины ΔU и ΔH имеют смысл тепловых эффектов любых процессов (в том числе и химических реакций), когда они осуществляются предельно необратимо.

Уравнения Гельмгольца – Гиббса применяются для вычисления различных термодинамических величин (например, тепловых эффектов химических реакций по экспериментальным значениям ЭДС электрохимических элементов, энтропии и др.).

Итак, первый и второй законы термодинамики позволяют ввести пять функций состояния системы, которые могут быть использованы для определения возможности протекания самопроизвольных процессов или установления наличия равновесия, а именно: внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса, энтропия, причем первые четыре убывают, а последняя возрастает. При равновесии все пять функций постоянны.

Каждая из этих пяти функций может быть использована только при определенных условиях. Например, систем постоянного состава и потому не совершающих полезной работы, функции и условия эти следующие:

- энтропия – при постоянных объеме и внутренней энергии (изолированные системы);
- внутренняя энергия – при постоянных энтропии и объеме;
- энтальпия – при постоянных энтропии и давлении;
- энергия Гельмгольца – при постоянных объеме и температуре;
- энергия Гиббса – при постоянных давлении и температуре.

Все самопроизвольно убывающие функции называются термодинамическими потенциалами и среди них наиболее широко используется энергия Гиббса. Всякая самопроизвольная реакция приводит к установлению равновесия, признаком которого является неизменность энергии Гиббса (при постоянных T и P) или энергии Гельмгольца (при постоянных V и T).

Лекция 7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

- 7.1. Основные понятия.
- 7.2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение.
- 7.3. Кинетическая классификация химических реакций.
- 7.4. Факторы, влияющие на скорость реакции.

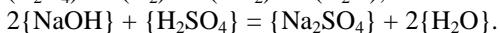
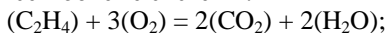
7.1. Основные понятия

Химические и биохимические реакции – это химическая форма движения материи, которая проявляется в превращении одних веществ в другие. Для понимания законов, определяющих протекание химических и биохимических реакций, необходимо рассматривать их с позиции как термодинамики, так и химической кинетики.

Сбалансированность скоростей множеств химических реакций позволяет живым организмам регулировать метаболизм и поддерживать состояние гомеостаза. Нарушение сбалансированности скоростей отдельных процессов вызывают различные патологические изменения.

Химическая кинетика – это область химии, которая изучает механизм, скорость и закономерности протекания химических реакций во времени. Существуют 2 типа реакций:

- *гомогенные* – исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (нет поверхности раздела между реагентами). Реакция идет во всем объеме системы.



Обозначения фазовых состояний: () – газ, { } – жидкость, [] – твердое вещество;

- *гетерогенные* – происходят с веществами в различных фазовых состояниях. Реакция идет на границе раздела фаз. $2(\text{N}_2) + 4\{\text{H}_2\text{O}\} + (\text{O}_2) = 2[\text{NH}_4\text{NO}_3]$.

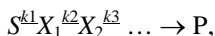
Различают элементарные и сложные химические процессы.

Элементарные (простые) реакции протекают в одну стадию и описываются одним химическим уравнением $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$; $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Сложная реакция протекает в несколько стадий и имеет столько же констант скорости. Скорость сложных реакций зависит или определяется *лимитирующей стадией* (это реакция, которая протекает с наименьшей скоростью).

По механизму протекания реакции можно разделить на несколько типов.

Последовательными реакциями называют сложные реакции, в каждой из которых продукт X_1 первой элементарной стадии вступает в реакцию с продуктом второй стадии, продукт X_2 второй стадии вступает в третью и т. д., пока не образуется конечный продукт:



где S – субстрат (исходный реагент);

k_1, k_2, k_3, \dots – константа скорости 1-й, 2-й и т. д. стадий реакции;

P – конечный продукт.

Стадии последовательных реакций протекают с различными скоростями. Стадия, константа скорости которой минимальна, называется лимитирующей. Она определяет кинетическую закономерность реакции в целом. Вещества, образующиеся в промежуточных стадиях, называются промежуточными продуктами или интермедиатами, которые являются субстратами последующих стадий. Если интермедиат медленно образуется и быстро распадается, то его концентрация в течение длительного времени не изменяется. Практически все процессы метаболизма являются последовательными реакциями (например, метаболизм глюкозы).

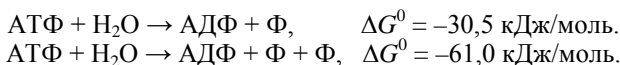
Параллельными реакциями называют реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, которым соответствуют различные продукты. Скорость параллельных реакций равна сумме скоростей отдельных реакций. Это правило применимо и для бимолекулярных параллельных химических реакций.

Последовательно-параллельными реакциями называют реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, которые могут реагировать по двум путям (механизмам) и более, в том числе с разным количеством промежуточных стадий. Данный случай лежит в основе явления катализа, когда интермедиат одного из путей будет способствовать увеличению скорости других путей.

Конкурирующими реакциями называют сложные реакции, в которых одно и то же вещество A одновременно взаимодействует с одним или несколькими реагентами B_1, B_2 и т. д., участвует в одновременно протекающих реакциях: $A + B_1 \rightarrow X_1$; $A + B_2 \rightarrow X_2$. Эти реакции конкурируют друг с другом за реагент A .

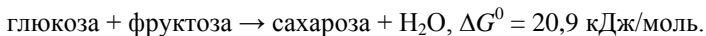
Сопряженными реакциями называют сложные реакции, в которых одна реакция протекает только в присутствии другой. В сопряженных реакциях промежуточное вещество служит связывающим звеном между первичным и вторичным процессами и обуславливает протекание обоих.

Живая клетка для своего существования нуждается в энергии. Универсальным источником энергии в живых организмах является аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Это соединение выполняет функцию аккумулятора энергии, так как при его взаимодействии с водой, т. е. гидролизе, образуются аденозиндифосфорная (АДФ) и фосфорная (Ф) кислоты и выделяется энергия. Поэтому АТФ называют *макроэргическим соединением*, а разрывающаяся при его гидролизе связь Р – О – Р – макроэргической. *Макроэргической связью* называют химическую связь, при разрыве которой в результате реакции гидролиза выделяется значительная энергия:

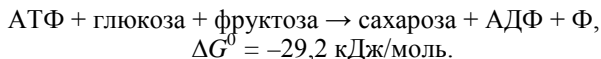


Как известно, разрыв любой связи (в том числе и макроэргической) всегда требует затраты энергии. В случае же гидролиза АТФ, кроме процесса разрыва связи между фосфатными группами, для которого $\Delta G^0 > 0$, происходят процессы гидратации, изомеризации и нейтрализации продуктов, образующихся при гидролизе. В результате всех этих процессов суммарное изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение. Следовательно, макроэргическим является не разрыв связи, а энергетический результат ее гидролиза.

Для того чтобы в живых системах протекали эндэргонические реакции ($\Delta G^0 > 0$), необходимо, чтобы они были сопряжены с экзэргоническими реакциями ($\Delta G^0 < 0$). Такое сопряжение возможно, если обе реакции имеют какое-либо общее промежуточное соединение, и на всех стадиях сопряженных реакций суммарный процесс характеризуется отрицательным значением изменения энергии Гиббса ($\sum \Delta G^0_{\text{сопр. р}} < 0$). Например, синтез сахарозы является эндэргонической реакцией и самопроизвольно происходить не может:



Однако сопряжение этой реакции с экзэргонической реакцией гидролиза АТФ, сопровождающееся образованием общего промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата, приводит к тому, что суммарный процесс имеет $\sum \Delta G^0 < 0$:



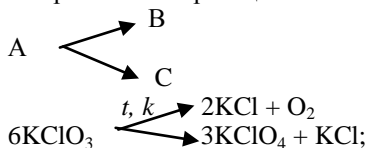
Цепными реакциями называют химические и ядерные реакции, в которых появление активной частицы (свободного радикала или атома в химических, нейтрона в ядерных процессах) вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул или ядер.

Цепные реакции распространены в химии. По цепному механизму протекают многие фотохимические реакции, процессы окисления (горение, взрыв), полимеризации, крекинга. Теория цепных реакций разработана академиком Н. Н. Семеновым, С. Н. Хиншельвудом (Англия) и др. Основными стадиями цепных реакций являются: зарождение (инициация), продолжение (элонгация) и обрыв цепи (терминация). Различают два типа цепных реакций: реакции с неразветвленными и с разветвленными цепями. Особенность цепных реакций состоит в том, что один первичный акт активации приводит к превращению огромного числа молекул исходных веществ. Биохимические реакции свободно-радикального окисления являются цепными.

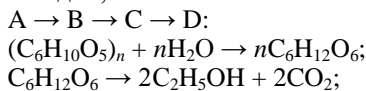
Периодическими (автоколебательными) реакциями называют сложные многостадийные автокаталитические реакции с участием нескольких веществ, в которых происходит периодическое колебание концентраций окисленной и восстановленной форм. Колебательные реакции открыты Б. П. Белоусовым, исследованы А. М. Жаботинским и др. Частота и форма колебаний зависят от концентраций исходных веществ, кислотности, температуры. Примером таких реакций может являться взаимодействие броммалоновой кислоты с броматом калия в кислой среде, катализатором служит соль церия(III). Периодические реакции имеют большое значение для биологических объектов, где реакции подобного рода широко распространены.

Классификация сложных реакций:

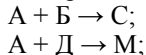
- параллельные реакции:



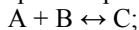
- последовательные реакции – протекают через ряд последовательных стадий;



- сопряженные реакции – всегда протекают одновременно:



- обратимые реакции – определяются разностью скоростей прямой и обратной реакции:



- цепные реакции.

Механизм реакции – это совокупность последовательных отдельных элементарных стадий, из которых складывается процесс. Механизм реакции в сложных процессах считается самым трудоемким.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации.

Средняя скорость гомогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы. Обычно концентрацию выражают в моль на литр, а время в секундах или минутах (моль/(л · с)):

$$v = \pm(C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm\Delta C / \Delta t.$$

Средняя скорость гетерогенной реакции – это изменение концентрации (химического количества) реагирующих веществ в единицу времени на единицу площади (моль/(с · м²)):

$$v = \pm(n_2 - n_1) / ((t_2 - t_1)S) = \pm\Delta n / (\Delta t \cdot S).$$

Более точно химическую реакцию характеризует мгновенная, или истинная, скорость, которая определяется как тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой скорости реакции. Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рис. 7.1):

$$\pm\partial C / \partial t = \text{tg } \alpha.$$

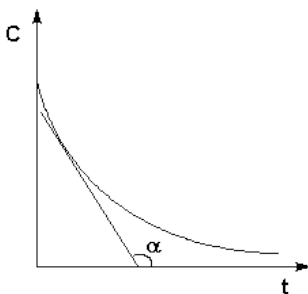


Рис. 7.1. Графическое определение $V_{\text{ист}}$

7.2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение

Скорость реакции определяется концентрацией и природой реагирующих веществ, которые находятся в виде раствора. На обширном экспериментальном материале сформулирован основной закон химической кинетики – закон действующих масс, устанавливающий зависи-

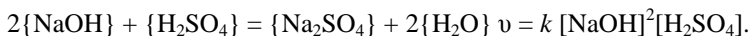
мость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учетом их коэффициентов в виде степени.

В общем виде скорость реакции $aA + bB + cC + \dots = fF + \dots$ по закону действующих масс характеризуется кинетическим уравнением

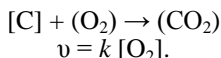
$$v = kC_A^a C_B^b C_C^c,$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Из последнего уравнения установлен физический смысл константы скорости k : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно 1. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от их концентраций и давления. Кинетическое уравнение описывает скорость конкретной реакции и для конкретных веществ.



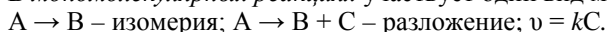
В гетерогенных процессах в кинетическом уравнении не указывают концентрацию твердого вещества.



7.3. Кинетическая классификация химических реакций

Молекулярность реакции определяют числом молекул, которые одновременно взаимодействуют между собой в элементарной стадии.

В *мономолекулярных реакциях* участвует один вид молекул:



Бимолекулярные реакции происходят за счет взаимодействия 2 частиц.



Тримолекулярные реакции. В них участвуют сразу три молекулы, характерные для газообразных веществ: $A + B + C \rightarrow D$, $v = kC_1C_2C_3$.

Кинетический порядок реакций определяется суммой показателей степени концентрации реакций.

Порядок элементарной стадии равен ее молекулярности.

Реакции 1-го порядка рассчитывают по уравнению:

$$k = (2,303 / \tau) \lg (a / (a - x));$$

$$\text{период полураспада } \tau = 0,693 / k.$$

Реакции 2-го порядка – по уравнению: $k = (2,303 / \tau(a - b)) \lg ((a - x) \times a / (b - x)a)$.

7.4. Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от степени измельчения – для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

Факторы, влияющие на скорость реакции:

- концентрация реагирующих веществ – согласно закону действующих масс, с повышением концентрации реагирующих веществ скорость реакции увеличивается;

- давление – с повышением давления в газообразной системе скорость реакции увеличивается: во сколько раз увеличивается давление, во столько же раз увеличивается и концентрация газа;

- природа веществ;

- температура (в реакцию между собой вступают только активные молекулы, которые обладают дополнительной энергией – энергией активации).

Для того чтобы совершился элементарный акт химического взаимодействия, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако не каждое столкновение приводит к химическому взаимодействию. Последнее происходит в том случае, когда частицы приближаются на расстояния, при которых возможны перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей. Взаимодействующие частицы должны обладать энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания, возникающих между их электронными оболочками.

Энергия активации – это энергия, которая необходима для преодоления энергетического барьера, т. е. для перехода частицы в активное состояние; она рассчитывается как разность между наименьшим избытком энергии (активных молекул) и энергией молекулы в стационарном состоянии. Активные молекулы A_2 и B_2 при столкновении объединяются в промежуточный активный комплекс $A_2...B_2$ с ослаблением, а затем и разрывом связей $A-A$ и $B-B$ и упрочнением связей $A-B$.

Реакции характеризуются различными величинами энергии активации $E_{акт}$. В большинстве случаев энергия активации химических реакций между нейтральными молекулами составляет от 80 до 240 кДж/моль. Для биохимических процессов значения $E_{акт}$ нередко ниже – до 20 кДж/моль. Это объясняется тем, что абсолютное большинство биохимических процессов протекает через стадию фермент-субстратных комплексов. Энергетические барьеры ограничивают протекание реак-

ции. Благодаря этому в принципе возможные реакции практически всегда не протекают или замедляются. Реакции с энергией активации свыше 120 кДж/моль настолько медленны, что их протекание трудно заметить. Для осуществления реакции молекулы при столкновении должны быть определенным образом ориентированы и обладать достаточной энергией.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_2 = v_1 \gamma^{\Delta t / 10},$$

где v_1 и v_2 – скорости реакции соответственно при начальной t_1 и конечной t_2 температурах;

γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10 °С.

Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Сильное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации, если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно. Энергию, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называют энергией активации. Зависимость скорости реакции от температуры и энергии активации выражают **уравнением Аррениуса** $k = Ae^{-E_{\text{акт}}/RT}$. Это уравнение для температур T_1 и T_2 может быть записано в удобной форме

$$E = 2,3R(T_1T_2) / (T_1T_2) \lg K_{T_1} / K_{T_2}.$$

Чем выше температура, тем быстрее молекулы достигают активного состояния. Реакции не могут идти самопроизвольно при нормальных условиях, если $E_{\text{акт}}$ больше 150 кДж, но скорость реакции можно определить и изменять также при низких T .

Катализатор – это вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само не изменяется. Катализатор после разрушения активированного комплекса не входит в состав продуктов реакции, поэтому общее уравнение процесса остается прежним. Катализ – реакция с участием катализатора.

Особенности катализатора:

- используются небольшие количества;
- специфичность;
- вне органических реакций катализатор всегда остается неизменным, а в биохимических реакциях частично разрушается.

Сущность катализатора: катализатор с веществом образует комплекс или систему, которая обладает меньшей $E_{\text{акт}}$, в результате чего и увеличивается число активных молекул. Если реакция $B + A \rightarrow AB$ протекает с малой скоростью, то можно подобрать вещество К, которое с одним из реагентов образует активированный комплекс, взаимодействующий в свою очередь с другим реагентом.

По фазовому взаимодействию катализатора и субстрата различают:

- **гомогенный** – идет во всем объеме системы; теория промежуточных стадий;
- **гетерогенный** – идет на границе фаз или на активных центрах катализатора; обычно используют твердые катализаторы.

Механизм действия катализатора объясняет:

- *адсорбционная теория:* молекулы сгущаются на поверхности катализатора, и в этом месте создается повышенное давление и под действием теплового движения молекул молекулы распадаются на активные частицы; обязательно должны присутствовать активные центры катализатора;

- *мультиплетная теория:* атомы на поверхности катализатора располагаются в определенном геометрическом соответствии. В центре геометрического соответствия идет повышение температуры, в результате чего молекулы легко распадаются на активные частицы.

Ингибиторы – это вещества, которые замедляют скорость реакции, участвуют в отрицательном катализе.

Промоторы – это вещества, улучшающие действие катализатора.

По характеру химического взаимодействия различают 2 основные группы катализаторов:

- кислотно-основные;
- окислительно-восстановительные.

Ферменты – это биологические катализаторы белковой природы, которые присутствуют во всех живых клетках. Для них характерны высокие скорости, высокая специфичность, узкий интервал температурного действия. В организме для регуляции ферментативных процессов используются *активаторы* и *ингибиторы*. Активаторами ферментов часто бывают катионы металлов: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , K^+ , а иногда – анион Cl^- , которые, реагируя с ионизированными группами фермента, облегчают образование фермент-субстратного комплекса.

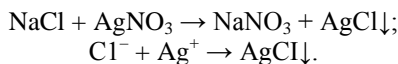
Лекция 8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

- 8.1. Основные понятия.
- 8.2. Принцип Ле Шателье.
- 8.3. Связь стандартного изменения энергии Гиббса реакции с константой равновесия.
- 8.4. Равновесие в гетерогенных реакциях.
- 8.5. Правило фаз.

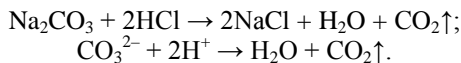
8.1. Основные понятия

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называют необратимыми. Среди них выделяют несколько типов.

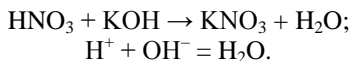
1. Реакции двойного обмена с образованием малорастворимого вещества:



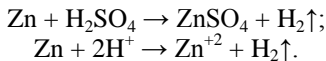
2. Реакции с образованием газообразных веществ:



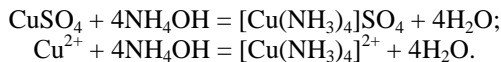
3. Реакции с образованием малодиссоциирующих веществ:



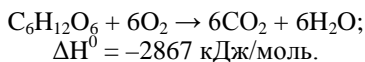
4. Ионные реакции окисления – восстановления:



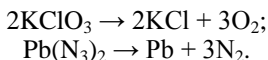
5. Реакции, приводящие к образованию комплексных соединений:



6. Реакции с выделением большого количества энергии:



Примеры совершенно необратимых процессов:

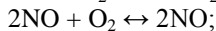
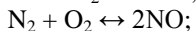
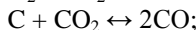
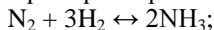


Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

Химические реакции заключаются во взаимодействии реагентов с образованием продуктов реакции. В действительности химические реакции протекают и в прямом, и в обратном направлениях.

Реагенты ↔ Продукты

Примеры обратимых реакций:



Все химические реакции, в принципе, обратимы. Это означает, что в реакционной смеси протекает как взаимодействие реагентов, так и взаимодействие продуктов. В этом смысле различие между реагентами и продуктами условное.

Во всех обратимых реакциях скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции возрастает до тех пор, пока обе скорости не станут равными и не установится состояние равновесия (рис. 8.1).

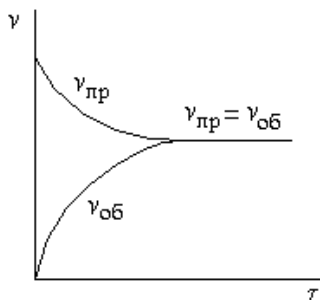


Рис. 8.1. Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени τ

Для реакции в общем виде $mA + nB \leftrightarrow pC + gD$ скорости прямой и обратной реакций описывают следующими кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1 [A]^m [B]^n; \\v_2 &= k_2 [C]^p [D]^g.\end{aligned}$$

Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называют *равновесными*, обозначают при помощи квадратных скобок, в отличие от неравновесных. В состоянии динамического равновесия $v_1 = v_2$ – кинетическая концепция равновесия. С течением времени v_1 уменьшается, а v_2 – увеличивается. В некоторый момент они становятся равными.

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^g.$$

Разделив обе части уравнения на k_2 , получим

$$K_c = k_1 / k_2 = [C]^p [D]^g / [A]^m [B]^n.$$

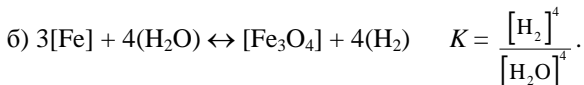
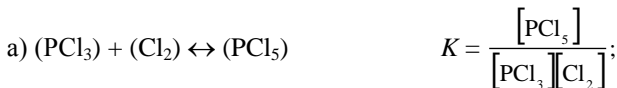
Этим выражением определяют классическую константу равновесия K_c обратимого процесса. Она равна отношению констант прямой и обратной реакций:

$$K_c = k_1 / k_2.$$

Константу K_c , отражающую соотношение концентраций компонентов обратимой реакции в состоянии динамического равновесия, называют *константой равновесия*.

$$K_c = [C]^p [D]^g / [A]^m [B]^n.$$

Для любой обратимой реакции можно записать кинетическое уравнение по закону действующих масс. Согласно закону действующих масс, состояние равновесия количественно характеризуется константой равновесия $K_{\text{равн}}$. Константы равновесия для следующих процессов имеет вид:



Константа химического равновесия зависит от природы веществ и агрегатного состояния, но не зависит от концентрации, давления и катализатора (связана с энергией Гиббса $G = -2,303RT \lg K_{\text{равн}}$).

8.2. Принцип Ле Шателье

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, pH), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия (противоположную).

Особенности химического равновесия:

- динамический характер;
- постоянство во времени;
- подвижность;
- равновесие может устанавливаться как за счет продуктов реакции, так и за счет исходных веществ.

K_c показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л. В этом заключается физический смысл константы равновесия.

Значение константы равновесия характеризуют направленность процесса.

$K > 1$ – в большей степени идет прямая реакция;

$K < 1$ – в большей степени идет обратная реакция;

$K = 1$ – система в равновесии.

Химическое равновесие неустойчиво и легко нарушается. Смещение идет по принципу Ле Шателье.

Факторы, влияющие на смещение:

- *концентрация реагирующих веществ*: с повышением концентраций реагирующих веществ равновесие смещается вправо;

- *давление*: если реакция идет без изменения объема в газообразной системе, то изменение давления не влияет на смещение равновесия; если реакция идет с уменьшением объема в газообразной системе, то повышение давления смещает равновесие вправо;

- *температура*: с повышением температуры в экзотермических реакциях равновесие смещается влево, а с понижением – вправо;

- *катализатор* не влияет на смещение равновесия, так как ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Сокращается время наступления состояния равновесия (рис. 8.2).

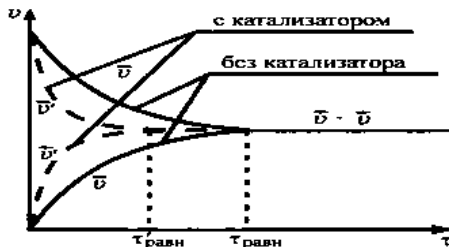


Рис. 8.2. Влияние катализатора на химическое равновесие

При биохимических процессах в клетке одновременно протекает множество химических реакций, причем находящиеся в системе вещества являются реагентами или продуктами не одной, а нескольких реакций. В этих случаях говорят о сопряженных реакциях.

8.3. Связь стандартного изменения энергии Гиббса реакции с константой равновесия

Если в момент смешения газов, вступающих в реакции



парциальные давления (концентрации) каждого участника равны единице (все вещества вступают в реакцию в своих стандартных состояниях), то уравнение изотермы Вант – Гоффа превращается в уравнение для расчета энергии Гиббса в стандартных условиях:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p.$$

Оно характеризует способность различных веществ вступать в химическое взаимодействие и не зависит от пути процесса, а определяется только природой веществ. Знак $\Delta_r G^0$ указывает на направление самопроизвольного процесса, протекающего в стандартных условиях. Чем меньше эта величина, тем больше K_p , тем глубже идет процесс. При равновесии величина $\Delta_r G$ равна нулю, т. е. дальнейшее самопроизвольное изменение в системе исключено.

Стандартный изобарный потенциал химической реакции (или химическое сродство веществ) равен изобарному потенциалу химической реакции

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G$$

при условии, что парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, равны

$$p^0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па.}$$

В общем случае (для реальных и идеальных систем) справедливо:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln p_{a1},$$

где a_i – активность компонента или отношение парциального давления газа к стандартному давлению (a_i – безразмерная величина) т. е.

$$a_i = \frac{p_i}{p^0}.$$

Величину $\Delta_r G^0$ при $T = 298,15 \text{ К}$ находят на основании справочных данных:

$$1) \Delta_r G_{298}^0 = \sum \Delta_f G_{298}^0 (\text{продукты}) - \sum \Delta_f G_{298}^0 (\text{исходные}),$$

где $\Delta_f G_{298}^0$ – стандартная свободная энергия Гиббса образования вещества.

$$2) \Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0.$$

Аналогично проводят расчет $\Delta_r G^0$ при других температурах с учетом температурной зависимости энтальпии и энтропии реакции:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT;$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

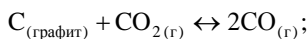
При известных значениях $\Delta_r G$ и начальных парциальных давлениях или активностях участвующих в реакции веществ расчет $\Delta_r G$ проводят по формулам

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i};$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}.$$

8.4. Равновесие в гетерогенных реакциях

До настоящего времени речь шла о гомогенных реакциях (протекающих в одной фазе). Рассмотрим гетерогенные реакции, в которых не все вещества находятся в газообразном состоянии. В случае гетерогенных систем, в которых жидкие или твердые вещества не образуют растворов друг с другом и с газообразными веществами, химические потенциалы этих конденсированных веществ при постоянной температуре будут постоянными, так же, как и давление насыщенных паров над каждым из таких веществ в смеси. Поэтому в выражения для констант равновесия входят летучести или давления только газообразных веществ. Твердые или жидкие фазы являются индивидуальными соединениями, активность и химический потенциал которых зависят только от температуры. Например, для реакции



$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}.$$

В случае если в реакции принимают участие растворенные вещества, в выражения для констант равновесия также входят активности (концентрации) этих веществ.

8.5. Правило фаз

Любая гетерогенная система состоит из отдельных гомогенных, физически или химически различных, механически отделимых друг от друга частей, называемых фазами. Например, насыщенный раствор хлорида натрия с кристаллами NaCl в осадке и водяным паром над раствором – это система, состоящая из 3 фаз: жидкого раствора, твердой соли и газообразной воды. Фазы имеют различный химический состав и физические свойства и могут быть разделены чисто механическими операциями: раствор можно отфильтровать от осадка, а пар собрать в любом свободном объеме системы. Химический состав и свойства остаются постоянными внутри объема, занимаемого фазой. При переходе через межфазную границу состав и свойства меняются скачком. Поскольку газы полностью смешиваются друг с другом, в системе может быть только одна газовая фаза, но много твердых и жидких несмешивающихся фаз.

Числом компонентов K называют наименьшее число независимо изменяющихся веществ, с помощью которых можно описать состав

каждой фазы в системе в отдельности. Это определение легко применить, когда вещества не реагируют друг с другом. Так, смесь воды и этанола – двухкомпонентная система. Ситуация усложняется, когда химическая реакция приводит к равновесию между веществами в системе. Число компонентов меньше числа веществ, образующих систему, потому что при равновесии концентрации различных веществ связаны определенными соотношениями.

Существуют два типа уравнений связи:

- уравнения химического равновесия;
- дополнительные условия, которые связывают концентрации веществ или состав фаз.

Каждая химическая реакция, каждое дополнительное условие уменьшают число независимых компонентов на 1. Таким образом, число компонентов K выражается формулой

$$K = s - n - m,$$

где s – число веществ;

n – число независимых химических реакций;

m – число соотношений между концентрациями веществ или составами фаз.

Приведем другой метод определения числа независимых компонентов. Пусть имеется система из нескольких фаз в равновесии, и пусть химическим анализом определен состав каждой фазы. Если все фазы имеют одинаковый состав, то система состоит только из одного компонента. Если две фазы должны быть соединены друг с другом, чтобы получить состав третьей фазы, то имеется система из двух компонентов; если необходимы три фазы, чтобы дать состав четвертой – то в системе три компонента и т. д. Выбор компонентов нередко произволен, но число компонентов K – величина фиксированная, она является важной характеристикой системы при данных условиях.

Пример 1. Твердый оксид кальция, твердый карбонат кальция и газообразный диоксид углерода находятся в равновесии. Общее число веществ $s = 3$. Число независимых компонентов уменьшается на единицу (т. е. $K = s - n = 3 - 1 = 2$), благодаря наличию химического равновесия, в котором участвуют три фазы:

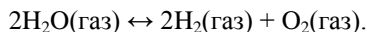


Равновесие описывается следующей константой:

$K_p = (p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{CaO}}) / a_{\text{CaCO}_3} = p_{\text{CO}_2}$, так как активности твердых веществ равны 1 (CaCO_3 и CaO нерастворимы друг в друге). Данная

константа не зависит от количеств карбоната и оксида кальция, принимающих участие в равновесии. Следовательно, система остается двухкомпонентной и в том случае, когда CaO и CO₂ получаются при диссоциации CaCO₃. Эти рассуждения будут справедливы для разложения любого твердого вещества с образованием газообразной и твердой фазы другого состава. Карбонат кальция представляет пример вещества, которое испаряется с разложением, или инконгруэнтно. В данном случае вполне естественно в качестве независимых компонентов выбрать CaO и CO₂. Возможны и другие пары компонентов: CaCO₃ и CaO, CaCO₃ и CO₂.

Пример 2. Водород и кислород находятся в равновесии с водяным паром ($s = 3, n = 1$). В этой однофазной системе существуют два независимых компонента (H₂O и O₂, H₂O и H₂ или H₂ и O₂), потому что состав третьего определяется из уравнения равновесия:



Если указаны дополнительные условия, то число компонентов уменьшается до 1 ($K = s - n - m = 3 - 1 - 1 = 1$). Например, если водород и кислород образуются только из воды, то имеется еще одно дополнительное уравнение связи $r\text{H}_2 = 2r\text{O}_2$ ($m = 1$), которое отражает равновесный состав газовой смеси.

Пример 3. При нагревании хлорид аммония диссоциирует на аммиак и хлороводород. В этой системе 2 фазы (твердая – хлорид аммония и газообразная – смесь аммиака и хлороводорода) и 3 вещества ($s = 3$), но только количество одного из них изменяется независимо. Химическое равновесие ($n = 1$):

NH_4Cl (тв.) \leftrightarrow NH_3 (газ) + HCl (газ), с учетом того, что состав твердой фазы равен составу газовой фазы ($m = 1$), позволяет выбрать одно вещество – NH_4Cl для описания составов обеих фаз ($K = s - n - m = 3 - 1 - 1 = 1$).

Если к газовой фазе добавить один из продуктов диссоциации, например HCl, то система станет двухкомпонентной, поскольку состав твердой фазы, как и прежде, – $\text{NH}_3:\text{HCl} = 1:1$, а в газовой фазе $\text{NH}_3:\text{HCl} = x:y$ ($s = 3, n = 1, m = 0$). Для выражения состава газовой фазы теперь нужно использовать два компонента – NH_3 и HCl. Эти рассуждения справедливы для разложения любого вещества с образованием только газовой фазы (т. е. для вещества, которое возгоняется при нагревании). О таких веществах также говорят, что они испаряются конгруэнтно.

Рассмотрим систему вода – этанол. Известно, что в ней может образовываться третье вещество – слабо связанный димер воды и этанола. Должны ли мы называть эту систему трехкомпонентной? Считаем,

что три вещества вода, этанол и димер находятся в равновесии, тогда, несмотря на то, что $s = 3$, имеем $n = 1$ и $K = 2$.

Еще один вид ограничений связан с ионными растворами.

Задача. Определить, сколько независимых компонентов содержится в системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Решение: Первый ответ – два: соль и вода. Второй – три: катион, анион и вода. Ошибка второго ответа заключается в следующем: в нем не учитывается электронейтральность раствора; раствор не может иметь заряда, поэтому число ионов Na^+ должно быть равно числу ионов Cl^- . То есть, $s = 3$, но $m = 1$ (условие электронейтральности раствора $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$) и, следовательно, $K = 2$.

Такой же результат будет получен, если принимать во внимание диссоциацию воды.

Числом степеней свободы S называют наименьшее число независимых переменных системы (давление, температура и концентрации веществ в различных фазах), которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы. В 1876 г. Гиббс вывел простую формулу, связывающую число фаз, находящихся в равновесии, число компонентов и число степеней свободы системы. При равновесии должны быть выполнены следующие условия: давление P и температура T одинаковы во всех точках системы, химический потенциал (μ_i) каждого i -го компонента одинаков во всех фазах.

Рассмотрим равновесную систему из Φ фаз и K компонентов. Состав каждой фазы можно определить с помощью $(K - 1)$ концентраций, поскольку все концентрации связаны условием:

$$\sum X_i = 1,$$

где X_i – мольная доля i -го компонента.

Общее число переменных, характеризующих систему, = $(K - 1) \cdot \Phi$ концентраций + 2 (температура и давление). Если одна из этих переменных (температура или давление) поддерживается постоянной, то число независимых переменных составит $(K - 1) \cdot \Phi + 1$. Если же на систему действует, например, внешнее магнитное поле, то общее число независимых переменных увеличится и составит $(K - 1) \cdot \Phi + 3$.

Часть переменных связана уравнениями, вытекающими из условий равновесия:

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\Phi;$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\Phi;$$

$$\mu_{K_1} = \mu_{K_2} = \dots = \mu_{K\Phi}.$$

Общее число таких уравнений = (число строк) \times (число равенств в строке) = K и $(\Phi - 1)$.

Число степеней свободы $C =$ общему числу переменных – число уравнений связи между этими переменными $= [(K - 1) \Phi + 2] - K(\Phi - 1)$; раскрыв скобки и группируя слагаемые получим:

$$\text{Правило фаз Гиббса} - C + \Phi = K + 2.$$

Согласно этому правилу, чем больше компонентов в системе, тем больше степеней свободы; с другой стороны, чем больше фаз, тем меньше переменных необходимо определить для полного описания системы.

Для любой системы число фаз максимально, когда $C = 0$.

Для однокомпонентной системы $K = 1$, значит, максимальное число фаз $\Phi = 3$.

Для двухкомпонентной системы $K = 2$, следовательно, максимальное число фаз $\Phi = 4$.

Пример 4. Рассмотрим систему, образованную CaCO_3 (тв.) и продуктами его разложения – CaO (тв.) и CO_2 (газ). Данная система двухкомпонентна – $K = 2$, независимо от относительных количеств составляющих ее веществ (см. пример 1); в системе присутствуют три фазы ($\Phi = 3$): две твердых – CaCO_3 (тв.) и CaO (тв.), и одна газообразная – CO_2 (газ). Согласно правилу фаз, число степеней свободы такой системы $C = 1$. Это означает, что для описания состояния системы достаточно одного параметра. Предмет нашего описания – химическое равновесие. Константа данного равновесия зависит от парциального давления углекислого газа и температуры, т. е. $K_p = f(p\text{CO}_2, T)$; однако, лишь один из двух параметров состояния системы – $p\text{CO}_2$ и T , может быть выбран в качестве независимого параметра. В качестве такового удобно выбрать температуру, тогда $p\text{CO}_2 = f(T)$.

Следовательно, давление углекислого газа в системе, содержащей карбонат и оксид кальция и оксид углерода в равновесии, однозначно определяется температурой системы. При постоянной температуре это давление – фиксированная величина, его можно вычислить через константу равновесия, используя термодинамические функции веществ. В случае $T = \text{const}$ нужно заменить двойку в выражении правила фаз на единицу ($C + \Phi = K + 1$), тогда получим, что число степеней свободы данной системы при постоянной температуре $C = 0$.

Приведенные выше рассуждения справедливы для любой двухкомпонентной системы, в которой находятся в равновесии три фазы, одна из которых – газообразная. При постоянной температуре давление газа в такой системе есть величина постоянная и не зависит от соотношения фаз.

Раздел III. РАСТВОРЫ

Лекция 9. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

- 9.1. Основные понятия. Растворимость.
- 9.2. Термодинамика процесса растворения.
- 9.3. Количественный состав растворов. Типы концентраций.
- 9.4. Коллигативные свойства.
- 9.5. Типы электролитов. Теория электролитической диссоциации.
- 9.6. Ионные реакции.
- 9.7. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).
- 9.8. Сущность гидролиза.

9.1. Основные понятия. Растворимость

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – это гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворенного вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2 компонентов и более.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основной растворитель – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируют:

- на газообразные;
- жидкие;
- твердые.

По качественному составу растворы подразделяют:

- на концентрированные, разбавленные;
- насыщенные, равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворенное вещество выпадает в осадок);

- ненасыщенные (вещество еще может раствориться).

Растворимость – это способность веществ растворяться друг в друге. Количественно она характеризуется коэффициентом растворимости (k или p) – это масса растворенного вещества, приходящаяся на 100 или 1000 г растворителя, в насыщенном растворе при определенной температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем и тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия NaHCO_3), а также полярные неионные соединения, такие как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т. е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$. Хорошо растворимый в воде газ хлороводород также диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония H_3O^+ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т. п.) в воде почти не диссоциируют. Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк CaCO_3) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

9.2. Термодинамика процесса растворения

Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых ΔH и объемных ΔV эффектов при растворении.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, разделяя его на три процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ($\Delta H_1 > 0$, $\Delta S > 0$); этот процесс называется *фазовым переходом*;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и выделением энергии и уменьшением беспорядка ($\Delta H_2 < 0$, $\Delta S < 0$); этот процесс называется *гидратацией*;

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ($\Delta H_3 > 0$, $\Delta S > 0$); этот процесс называется *диффузией*.

Суммарная энтальпия процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительной (эндотермическое растворение) и отрица-

тельной (экзотермическое растворение), причем ΔH_3 обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрастать или уменьшаться.

Таким образом, процесс растворения можно записать:

Растворяемое вещество + растворитель \leftrightarrow вещество в растворе $\pm Q$.

Растворение – самопроизвольный процесс, поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$. Величина и знак $\Delta G_{\text{растворения}}$ определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

Энтальпию растворения кристаллического вещества ионного типа можно рассматривать как сумму энтальпии фазового перехода (ф. п.) и энтальпии сольватации (если растворитель вода, то энтальпии гидратации):

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф. п.}} + \Delta H_{\text{гидр}}$$

где $\Delta H_{\text{растворения}}$ – изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из ионного кристалла и растворителя;

$\Delta H_{\text{ф. п.}}$ – изменение энтальпии при взаимном удалении ионов в процессе разрушения кристаллической решетки соли;

$\Delta H_{\text{гидр}}$ – изменение энтальпии при гидратации стехиометрической смеси положительных и отрицательных ионов.

Борьба двух вкладов в последнем приведенном уравнении определяет знак теплового эффекта растворения соли (экзотермический или эндотермический), так как $\Delta H_{\text{ф. п.}}$ – большая эндотермическая величина ($\Delta H_{\text{ф. п.}} > 0$), а $\Delta H_{\text{гидр}}$ – близкая к ней по абсолютному значению экзотермическая величина ($\Delta H_{\text{гидр}} < 0$).

Таким образом:

а) если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, процесс эндотермический;

б) если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, процесс экзотермический.

Процесс растворения зависит и от энтропийного фактора:

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{ф. п.}} + \Delta S_{\text{гидр}}$$

При растворении твердых веществ $\Delta S_{\text{ф. п.}} > 0$. Гидратация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц) и в этом случае $\Delta S_{\text{гидр}} < 0$. Однако по абсолютной величине $\Delta S_{\text{гидр}}$

невелико, т. е. $|\Delta S_{\text{ф. п}}| > |\Delta S_{\text{гидр}}|$, поэтому растворение твердых веществ всегда сопровождается возрастанием энтропии раствора.

Процесс растворения газа в жидкости, как правило, экзотермический ($\Delta H_{\text{растворения}} < 0$). Эта общая закономерность для растворов газов в жидкостях имеет, однако, некоторые исключения. Так, растворимость благородных газов в жидких углеводородах возрастает при повышении температуры. Процесс образования насыщенного раствора в данном случае эндотермический.

С точки зрения термодинамики все растворы можно разделить условно на две группы: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальные растворы – это такие растворы, у которых отсутствуют все виды взаимодействий между частицами растворенного вещества и частицами растворителя.

Для идеальных растворов $\Delta H_{\text{растворения}} = 0$, так как

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

и $\Delta H_{\text{растворения}} = 0$, то

$$\Delta G_{\text{растворения}} = -T\Delta S_{\text{растворения}}$$

Так как $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$, то единственная движущая сила образования идеального раствора – увеличение энтропии. Идеальных растворов в природе нет. Но по свойствам к ним приближаются реальные, сильно разбавленные растворы, в которых взаимодействие между частицами становится настолько малым, что его можно не учитывать.

Обычно свойства разбавленных растворов делят на две группы. К первой относят свойства, не зависящие для данного растворителя от природы растворенного вещества, а зависящие от числа растворенных частиц. Эти свойства называют коллигативными.

К коллигативным свойствам относят: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышение температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем. Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

Ко второй группе относятся свойства, зависящие от природы растворенного вещества. Это электрическая проводимость, оптические (поглощение, преломление и т. д.) объемные и другие свойства.

9.3. Количественный состав растворов. Типы концентраций

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

Концентрация – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

Массовая доля вещества ω – отношение массы данного вещества m (x) в растворе к массе всего раствора m :

$$\omega_x = m_x / m_{\text{р-ра}}$$

Массовая доля – это безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

Объемная доля вещества φ выражается в долях единицы или процентах и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси:

$$\varphi_x = V_x / V_{\text{р-ра}}$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты, % Vol.), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

Молярная доля растворенного вещества χ численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси:

$$\chi_x = n_x / \sum n_i$$

Молярная концентрация c (x) показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 дм^3 раствора, и выражается в моль на литр (моль/ дм^3):

$$c(x) = n_x / V_{\text{р-ра}}$$

Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 дм^3 раствора.

Моляльность раствора b_x – это отношение количества растворенной порции частиц к массе порции растворителя ($m_{\text{раствор}}$). Так, 0,1-моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г H₂O. Эту единицу используют реже, чем молярность.

$$b_x = n_x \cdot 1000 / m_{\text{раствор}}$$

Молярная концентрация эквивалента $c(1/z(x))$ (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 дм³ раствора, и выражается в моль на кубический дециметр:

$$c(1/z(x)) = n(1/z(x)) / V_{\text{р-ра}}$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H⁺.

9.4. Коллигативные свойства

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества. Поэтому свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от числа частиц в единице объема раствора, т. е. от их концентрации.

Коллигативными свойствами называют свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

- скорость диффузии;
- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- температура кристаллизации (замерзания) раствора;
- температура кипения раствора.

Очевидно, что если на концентрированный водный раствор какого-нибудь вещества осторожно налить воду так, чтобы не произошло перемешивания, то через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему системы вследствие диффузии.

Диффузией в растворе называют самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

Причиной диффузии с позиции термодинамики является стремление системы к максимуму энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе, диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузия имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называют скоростью диффузии. Скорость диффузии прямо пропорциональна температуре и разности концентраций по обе стороны поверхности, через которую осуществляется диффузия. В то же время скорость диффузии обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частиц.

Рассмотрим случай, когда на пути диффузии частиц растворенного вещества и растворителя находится мембрана с избирательной проницаемостью, через которую свободно проходят молекулы растворителя, а молекулы растворенного вещества практически не проходят. Лучшей избирательной проницаемостью обладают мембраны, изготовленные из природных тканей животного и растительного происхождения (стенки кишок и мочевого пузыря, различные растительные ткани).

Омосом называют самопроизвольную диффузию молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.

В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору ($v_{р-ля}$) и от раствора к растворителю ($v_{р-ля}$) будут различными ($v_{р-ля} > v_{р-ля}$) вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы, $C_{р-ля}^I > C_{р-ля}^{II}$;

- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя, чем со стороны раствора s , где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е. $s^I > s^{II}$;

- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между

веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора скорости диффузии растворителя будут изменяться по-разному: $v_{р-ля}$ уменьшаться, а $v_{р-лв}$ увеличиваться (рис. 9.1). Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану: $v_{р-ля} = v_{р-лв}$. Появляющееся избыточное гидростатическое давление в системе является следствием осмоса, поэтому это давление называется осмотическим.

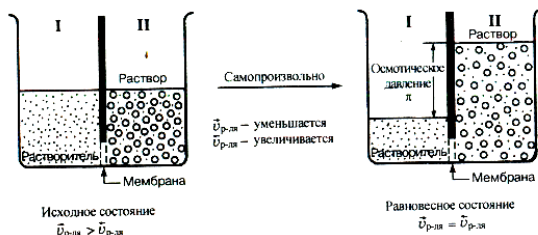


Рис. 9.1. Осмос в системе растворитель – раствор, разделенные мембраной с избирательной проницаемостью

Осмотическим давлением π называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфеффер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов, установили, что оно подчиняется объединенному газовому **закону Менделеева – Клапейрона**:

$$\pi = cRT,$$

где c – молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм³.

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и от температуры. Однако это уравнение справедливо только для растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц, т. е.

для идеальных растворов. В реальных растворах имеют место межмолекулярные взаимодействия между молекулами вещества и растворителя, которые могут приводить или к диссоциации молекул растворенного вещества на ионы, или к ассоциации молекул растворенного вещества с образованием из них ассоциатов. Диссоциация молекул вещества в водном растворе характерна для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается. Ассоциация наблюдается, если молекулы вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число частиц в растворе уменьшается.

Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать *изотонический коэффициент* i .

Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента выражается следующим отношением:

$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}.$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации, $i = 1$.

Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации $i > 1$, причем максимальное его значение (i_{\max}) для данного электролита равно числу ионов в его молекуле:

| | | | | |
|------------|---------------|-----------------|--------------------------|------------------------------|
| i_{\max} | NaCl | CaCl_2 | Na_3PO_4 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |
| | 2 | 3 | 4 | 5 |

Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов, $i < 1$, что характерно для коллоидных растворов. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина i зависит от концентрации и природы этих веществ.

С учетом межмолекулярных взаимодействий осмотическое давление для реальных растворов равно:

$$\pi = icRT, \text{ причем } \begin{cases} i > 1 \text{ для электролитов;} \\ i = 1 \text{ для неэлектролитов;} \\ i < 1 \text{ для веществ, склонных к ассоциации.} \end{cases}$$

Это уравнение правильно отражает наблюдаемое в эксперименте осмотическое давление растворов с одинаковой массовой долей веще-

ства, но с различной природой и состоянием растворенного вещества в растворе.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. Другими словами, в результате осмоса происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются изотоническими и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим – раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического раствора, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами.

Осмоз является одной из причин, обуславливающих поступление воды и растворенных в ней веществ из почвы по стеблю или стволу растения к листьям, так как $\pi_{\text{почвы}} < \pi_{\text{корней}} < \pi_{\text{листьев}}$. Осмотическое давление растительных клеток колеблется от 5 до 20 атм, а у растений пустынь достигает даже 70 атм. Особенностью высших животных и человека является постоянство осмотического давления во многих физиологических системах и прежде всего в системе кровообращения. Постоянство осмотического давления называют *изоосмией*. Осмотическое давление коллоидных частиц и белков. Присутствие в человека довольно постоянно и составляет 740–780 кПа (7,4–7,8 атм) при температуре 37 °С. Оно обусловлено главным образом присутствием в крови катионов и анионов неорганических солей и в меньшей степени – наличием плазме крови форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов и кровяных пластинок) почти не влияет на осмотическое давление. Постоянство осмотического давления в крови регулируется выделением паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота и т. д.

Следует иметь в виду, что распределение и перераспределение воды в организме происходит и по другим более специфическим механизмам, но осмос играет в этих процессах ведущую роль, а значит, он играет ведущую роль и в поддержании гомеостаза. Определение понижения температуры замерзания или кипения раствора позволяет решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. Метод исследования, основанный на измере-

нии температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом, или криоскопией, а метод, основанный на измерении температуры кипения растворов, получил название эбуллископического метода, или эбуллископии (рис. 9.2).

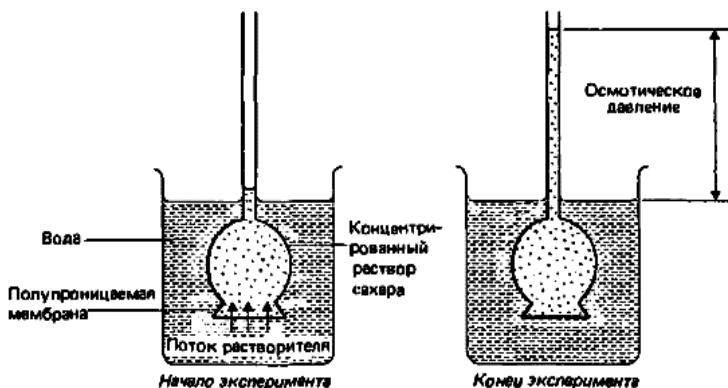


Рис. 9.2. Эксперимент, показывающий действие осмотического давления

Осмоз имеет большое значение в жизнедеятельности человека, животных и растительных организмов. Как известно, все биологические ткани состоят из клеток, внутри которых находится жидкость (цитоплазма), представляющая собой раствор различных веществ в H_2O . Оболочка клетки полупроницаема и через нее достаточно свободно проходит вода. Ионы электролитов и молекулы других веществ оболочка пропускает строго избирательно. Снаружи клетки омываются межклеточной жидкостью, также представляющей собой водный раствор. Причем концентрация растворенных веществ внутри клеток больше, чем в межклеточной жидкости. Вследствие осмоса наблюдается переход растворителя из внешней среды в клетку, что вызывает ее частичное набухание, или тургор. При этом клетка приобретает соответствующую упругость и эластичность. Тургор способствует сохранению определенной формы органов у животных организмов, стеблей и листьев у растений. В срезанных растениях в результате испарения воды объем меж- и внутриклеточной жидкости уменьшается, снижается осмотическое давление, упругость клеток понижается и растение вянет. Увлажнение растений, помещение их в воду вызывает осмос и снова сообщает тканям упругость.

В некоторых случаях изменение осмотического давления в ограниченных участках тканей могут быть довольно большими. Так, при локальных воспалительных процессах белковые молекулы в клетках распадаются на массу более мелких фрагментов, увеличивая тем самым число растворенных частиц в них. Вода из окружающих тканей и сосудов устремляется в эти клетки и значительно увеличивает их объем.

Растворы, осмотическое давление которых равно осмотическому давлению раствора, принятого за стандарт, называют изотоническими. В медицине осмотическое давление растворов сравнивают с осмотическим давлением крови. Изотоническими по отношению к крови являются 0,9%-ный (0,15 M) раствор NaCl и 4,5–5%-ный раствор глюкозы. В этих растворах концентрация частиц растворенного вещества такая же, как и в плазме крови. Отличие состоит лишь в том, что в состав крови входит не только NaCl или глюкоза, но и целый ряд других веществ. Их суммарная концентрация носит название осмолярности (изотонической концентрации) и представляет собой химическое количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 л плазмы крови. Осмолярная концентрация крови у человека составляет 0,287–0,303 моль/дм³.

Растворы, обладающие более высоким осмотическим давлением, чем плазма крови, называют гипертоническими, а растворы, имеющие более низкое давление, – гипотоническими.

Наличие в жидкости небольшой части молекул с высокой энергией и скоростью движения приводит к тому, что те из них, которые находятся на поверхности и движутся вверх, оказываются в состоянии преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия (за счет своей кинетической энергии) и выйти за пределы жидкости, перейдя в парообразное состояние. При этом энтропия системы в целом возрастает, что делает процесс испарения, несмотря на его эндотермичность, самопроизвольным. Наряду с испарением происходит обратный процесс – конденсация, также самопроизвольный, но вследствие экзотермичности. Таким образом, устанавливается динамическое физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения $v_{\text{исп}}$) равна числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации $v_{\text{конд}}$), т. е. $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$.

Давление пара, при котором при данной температуре в системе жидкость – пар наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации ($v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$), называют давлением насыщенного пара.

Давление насыщенного пара над чистым растворителем обозначают p^0 . При повышении температуры, согласно принципу Ле Шателье, давление насыщенного пара возрастает. Представим, что в насыщенную систему *жидкость – пар* введено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен (рис. 9.3).

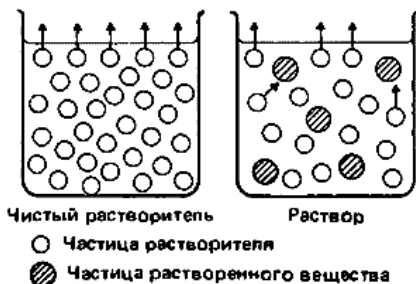


Рис. 9.3. Частицы нелетучего растворенного вещества препятствуют удалению с поверхности жидкости частиц растворителя и вследствие этого снижают давление пара

Растворение нелетучего вещества будет затруднять испарение растворителя вследствие:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счет межмолекулярного взаимодействия растворитель – вещество;
- уменьшения поверхности испарения, так как часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- снижения концентрации молекул растворителя в растворе.

Следовательно, произойдет смещение равновесия в сторону жидкости, а давление насыщенного пара растворителя над раствором p всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем p^0 . Ф. Рауль (1886) сформулировал свой первый закон следующим образом. *При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:*

$$(p^0 - p) / p^0 = n / (n + N),$$

где N – число молей растворителя в растворе;
 n – число молей нелетучего вещества.

Таким образом, согласно закону Рауля, для идеальных растворов понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества. Для реальных растворов,

где имеют место межмолекулярные взаимодействия, в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \frac{n}{n + N},$$

причем $i > 1$ для электронов;

$i = 1$ для неэлектронов;

$i < 1$ для веществ, склонных к ассоциации.

В соответствии с закономерностями равновесных фазовых превращений понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором обязательно должно изменить температуру фазовых переходов для растворов.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном (рис. 9.4). Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависят от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твердое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

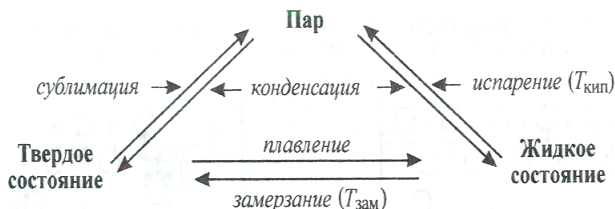


Рис. 9.4. Фазовые состояния и переходы

Обозначив температуру замерзания растворителя через t_0 , а раствора через t_1 , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$. На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K c_m,$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя;

c_m – моляльная концентрация раствора, моль/1000 г растворителя.

Криоскопическая константа К – это величина, показывающая, на сколько градусов ниже замерзает одномолярный раствор данного неэлектролита, по сравнению с чистым растворителем. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды $K = 1,86 \text{ }^\circ\text{C}$, для бензола – $5,12 \text{ }^\circ\text{C}$, для нитробензола – $6,9 \text{ }^\circ\text{C}$ и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению $t_{\text{зам}}$.

$$\Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р}} = Kc_m(B) = K m_B \cdot 1000 / M_B m_0;$$

где t_0 – температура замерзания чистого растворителя;

$t_{\text{зам.р}}$ – температура замерзания раствора;

$c_m(B)$ – молярность растворенного вещества;

m_B – масса растворенного вещества;

M_B – молярная масса растворенного вещества;

m_0 – масса растворителя.

Она находит практическое применение для расчета антифризов, т. е. жидкостей с пониженной точкой замерзания, применяемых в системе охлаждения автомобилей и тракторов. Например, такой антифриз, как 55%-ный раствор этиленгликоля в воде не замерзает даже при температуре $-40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворяется электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же молярной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид

$$\Delta t_{\text{зам}} = iKc_m,$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа

молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле

$$i = t_{\text{эксп}} / t_{\text{теор}},$$

где $t_{\text{эксп}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем;

$t_{\text{теор}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

9.5. Типы электролитов. Теория электролитической диссоциации

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. Электролиты – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K^+) и отрицательно заряженные анионы (A^-), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией. Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887) и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионсолеваты (ионгидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации α :

$\alpha = \text{число диссоциированных молекул} / \text{общее число растворенных молекул}$.

По величине α различают сильные ($\alpha \geq 0,3$) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых $\alpha > 30\%$, слабыми – если $\alpha < 3\%$ и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$, причем все указанные значения α относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значе-

л □

электролита. Чем больше K , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение K постоянно при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации.

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888):

$$\alpha \approx \sqrt{K / C}.$$

Величина K зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов $K < 10^{-4}$. При $K < 10^{-4}$ и $C = 0,1$ моль/л согласно формуле $\alpha < 3\%$, что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считают протонную теорию Бренстеда – Лоури и электронную теорию Льюиса. Протонная теория Бренстеда – Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории, кислотой называется вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон: $\text{HA}_n \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}_n^-$. По определению, HA_n – кислота, A_n^- – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание. $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$. Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

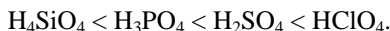
В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества.

Произведения констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равны ионному произведению воды. По известным $Kk(k_{\text{осн}})$ можно легко найти значения сопряженных $K_{\text{в}}$.

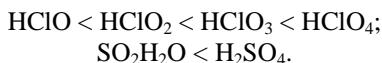
Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары: NF_3 (кислота) и акцептора электронной пары BF_3 (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентральной) связи ни кислота, ни основание протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

В периоде сила кислородсодержащей кислоты растет с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона кислотообразующего элемента:



Для одного и того же элемента константа диссоциации различных кислот возрастает по мере увеличения степени окисления кислотообразующего элемента примерно на пять порядков каждый раз.



В пределах одной группы элементов сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса кислотообразующего элемента:



Для многоосновных кислот способность к депротонизации уменьшается по мере увеличения отрицательного заряда аниона:



При этом константа диссоциации каждой последующей ступени уменьшается примерно на пять порядков:

$$k_1 / k_2 / k_3 = 1 / 10^{-5} / 10^{-10}.$$

9.6. Ионные реакции

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называют ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы.

Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул.

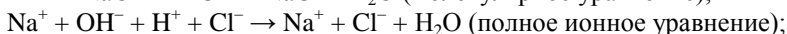
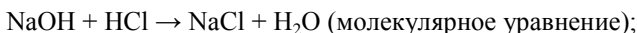
Правила составления ионных уравнений реакций:

1. Диссоциацию простых веществ, оксидов, нерастворимых кислот, оснований и солей, а также слабых электролитов не учитывают, записывая вещества в молекулярной форме.

2. Если в реакции участвует малорастворимое вещество, то в реакцию оно вступает в виде ионов и записывается в диссоциированном виде, а в качестве продукта реакции малорастворимое вещество считается осадком и записывается в молекулярной форме.

3. Сумма зарядов ионов в левой и правой частях уравнения должны быть равны (проверить в кратком ионном уравнении).

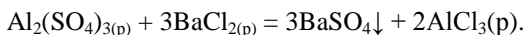
Например:



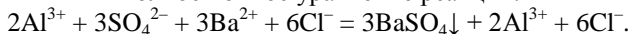
Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

Условия протекания ионных уравнений реакций практически до конца следующие:

1. Выпадение осадка:



Полное ионное уравнение реакции:



Сокращенное ионное уравнение реакции:
 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4\downarrow$.

2. Выделение газа:

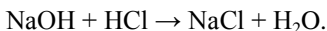


Полное ионное уравнение реакции:
 $2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_3^-$.

Сокращенное ионное уравнение реакции:
 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

О протекании данной реакции до конца свидетельствуют два признака: выделение воды и газа – оксида углерода(IV).

3. Образование малодиссоциирующего вещества (например, воды).



Полное ионное уравнение:
 $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Сокращенное ионное уравнение реакции:
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Если ни одно из этих условий не выполняется, то ионная реакция в растворе считается обратимой, все ионы в ней находятся в равновесии.

9.7. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)

Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Применение закона действия масс к процессу диссоциации воды дает возможность записать константу электролитической диссоциации:

$$K = ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}] = 1,82 \cdot 10^{-16} \text{ (при температуре } 25^\circ\text{C)}$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна:

$$1000 / 56 = 55,56 \text{ моль/л}$$

Преобразив уравнение, получаем:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = 1,82 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксила называют ионным произведением воды:

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

В воде и разбавленных водных растворах при определенной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной. При температуре 25 °С $K_{\text{в}} = 10^{-14}$. Пользуясь ионным произведением воды, можно дать характеристику среде раствора, т. е. определить, какую реакцию имеет раствор: кислую, нейтральную или щелочную. В кислых средах – $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в нейтральных – $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, в щелочных – $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$. Для количественной характеристики среды растворов чаще всего используют концентрацию водородных ионов: кислый раствор – $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л; нейтральный – $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л; щелочной – $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л. Зная концентрацию ионов водорода, всегда можно вычислить концентрацию гидроксильных ионов по формуле ионного произведения воды.

На практике для удобства характеристики реакции растворов обычно используют водородный показатель рН, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Тогда рН различных растворов будут иметь следующие значения:

- $\text{pH} < 7$ – среда кислая;
- $\text{pH} = 7$ – среда нейтральная;
- $\text{pH} > 7$ – среда щелочная.

Для характеристики кислотности используют водородный показатель, рассчитываемый по уравнениям: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ – для слабых электролитов; $\text{pH} = -\lg \alpha (\text{H}^+)$ – для сильных электролитов.

Реже для характеристики реакции среды раствора используют гидроксильный показатель рОН: $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$ – для слабых электролитов; $\text{pOH} = -\lg \alpha (\text{OH}^-)$ – для сильных электролитов.

Существуют различные методы определения водородного показателя растворов. Наибольшее распространение получили колориметрический и электрометрический методы. Колориметрический метод основан на изменении окраски индикаторов в зависимости от концентрации водородных ионов. Индикаторами называют вещества, имеющие различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Они представляют собой слабые органические кислоты или слабые основания, недиссоциированные молекулы которых имеют

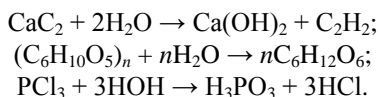
другую окраску, чем образуемые ими ионы. Например, недиссоциированные молекулы лакмуса – красного цвета, а образуемые им анионы – синего цвета; молекулы фенолфталеина – бесцветные, а его анионы окрашены в интенсивно малиновый цвет (табл. 9.1). Изменение окраски различных индикаторов происходит при определенных для каждого из них значениях pH. Окраска лакмуса (красный-синий) изменяется при pH = 7, метилоранжа (красный-желтый) – при pH = 4, фенолфталеина (бесцветный-малиновый) – при pH = 9. Используя набор различных индикаторов, можно достаточно точно определить pH раствора. При электрометрическом методе определения pH применяют лабораторные pH-метры, или ионометры.

Таблица 9.1. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

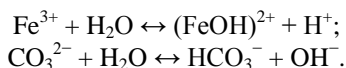
| Индикатор | Интервал pH перехода окраски | Окраска | |
|-----------------------|------------------------------|----------------|-------------------|
| | | в кислой среде | в щелочной среде |
| Метилловый фиолетовый | 0–3 | Желто-зеленая | Фиолетово-голубая |
| Метилловый оранжевый | 3,1–4,4 | Красная | Желтая |
| Лакмус | 5–8 | Красная | Синяя |
| Фенолфталеин | 8,3–10,0 | Бесцветная | Красная |
| Индиго карминовый | 12–14 | Голубая | Желтая |

9.8. Сущность гидролиза

Гидролиз (гидролитическое разложение) – это реакция взаимодействия сложных веществ с водой.



При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на H^+ и OH^- с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого:

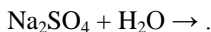


При этом изменяется рН раствора. Этот процесс является обменным разложением воды ионами соли и носит название «гидролиз» или, применительно к любому растворителю, «сольволиз».

Гидролизом соли называют взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды с образованием слабого электролита, в результате чего изменяется рН раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.

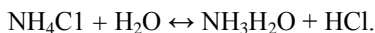
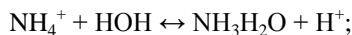
Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита. Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом. Гидролизу подвергаются соли, образованные: а) сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2CO_3 ; б) слабым основанием и сильной кислотой, например, NH_4Cl ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например, NaCl .

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например, NaCl , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут давать с ионами воды H^+ и OH^- слабых электролитов. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает:



Уравнения гидролиза записывают аналогично другим ионным уравнениям. Формулы малодиссоциирующих, малорастворимых, а также газообразных веществ пишут в молекулярной форме, а формулы сильных электролитов – в виде составляющих их ионов. Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записывают по ступеням.

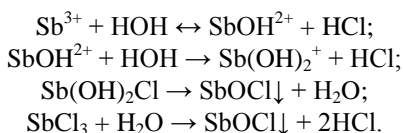
1. **Катионный гидролиз.** Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например, NH_4Cl :



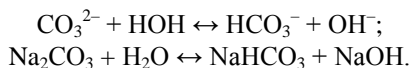
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате

этого концентрация ионов H^+ в растворе становится больше концентрации ионов OH^- , и раствор приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону – катиону или аниону – не идет дальше первой ступени, так как обычно степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения. Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли:

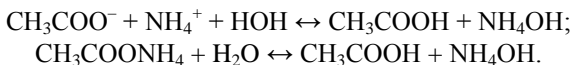


2. Анионный гидролиз. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2CO_3 :



Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли Na_2CO_3 концентрация ионов OH^- становится больше концентрации ионов H^+ , и реакция этого раствора – щелочная ($\text{pH} > 7$).

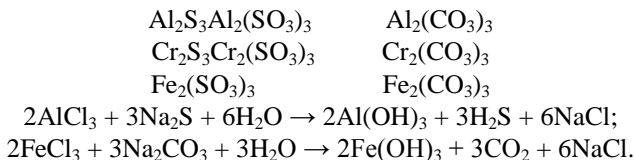
3. Катионно-анионный гидролиз. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



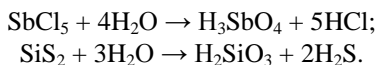
Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит с образованием слабой кислоты и слабого основания; pH раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтраль-

ной ($\text{pH} \approx 7$), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

4. **Необратимый гидролиз** идет до конца с образованием слабого электролита в виде осадка или газа. Соли в водном растворе не существуют.



Особым случаем гидролиза является гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (т. е. кислота):



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион. Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью h_{Γ} (доля гидролизованных единиц) и константой K_{Γ} . При этом K_{Γ} можно выразить через $K_{\text{в}}$ и $K_{\text{д}}$ слабой кислоты ($K_{\text{д. к}}$) или основания ($K_{\text{д. осн}}$). Например, для гидролиза аниона:



$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д. кис}}};$$

для катиона:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д. осн}}};$$

для соли слабого основания и слабой кислоты:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д. кис}} K_{\text{д. осн}}}$$

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда). Между K_{Γ} и h_{Γ} существует такая же связь, как между $K_{\text{д}}$ и $\alpha_{\text{д}}$:

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{CK_{\text{осн}}}}$$

С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается в соответствии с принципом Ле Шателье (рис. 9.5).

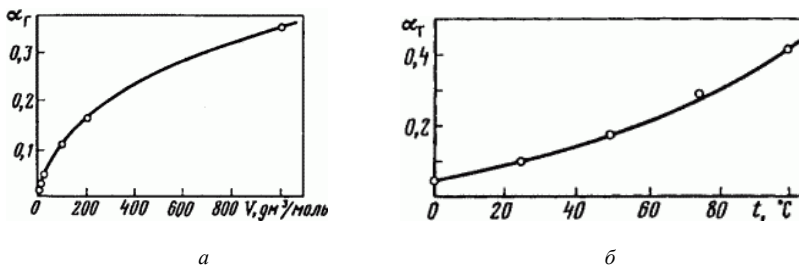


Рис. 9.5. Зависимость степени гидролиза карбоната натрия:
a – от разбавления при температуре 20 °С; *б* – от температуры

Так как при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с законом действующих масс можно сместить равновесие в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим пользуются для усиления или подавления гидролиза.

Константа диссоциации воды увеличивается с повышением температуры в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза – слабых кислот и оснований. Поэтому при нагревании степень гидролиза возрастает.

Так как реакция нейтрализации экзотермична, то гидролиз, являясь противоположным ей процессом, эндотермичен, поэтому нагревание в соответствии с принципом Ле Шателье вызывает усиление гидролиза.

Лекция 10. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

- 10.1. Основные понятия.
- 10.2. Классификация твердых растворов.
- 10.3. Промежуточные фазы.
- 10.4. Дефекты кристаллов.

10.1. Основные понятия

Твердые растворы – однородные твердые тела, включающие два или несколько компонентов – атомов или химических соединений, – содержание которых может быть различным в зависимости от задаваемой концентрации. Поэтому твердые растворы, как и жидкие растворы, называют также фазами переменного состава или однородным комплексом твердых тел, состав которого можно менять, не нарушая однородности (Я. Х. Вант-Гофф, 1890). Твердые растворы в общем случае не являются химическими соединениями образуемых ими веществ. Твердые растворы могут образовываться при кристаллизации жидких растворов или расплавов; в частности, смешанные кристаллы являются твердыми растворами. Механические смеси не являются твердыми растворами.

В зависимости от физико-химической природы компонентов и внешних условий образуются твердые растворы различной структуры, среди которых выделяют три основных типа. В случае компонентов (атомов, ионов) близкого размера, а также похожей кристаллической структуры могут образовываться твердые растворы замещения: при этом в кристаллической решетке часть атомов одного вида замещается другими атомами. Твердые растворы внедрения образуются при значительном различии размеров атомов компонентов: меньшие атомы располагаются внутри кристаллической решетки, между атомами другого компонента. Образование твердых растворов вычитания сопровождается появлением свободных вакансий в узлах кристаллической решетки соединения. Твердые растворы, как и жидкие, могут иметь ограниченную область взаимной растворимости компонентов; в случае неограниченной растворимости говорят о непрерывном ряде твердых растворов. Наряду с кристаллическими твердыми растворами, существуют и аморфные твердые растворы, к которым, в частности, относят стекла.

Твердые растворы широко распространены в природе (например, многие минералы). Свойства твердых растворов могут существенно

отличаться от свойств чистых компонентов, что определяет их значимость при создании новых материалов. Хорошо известны металлические сплавы, также представляющие собой твердые растворы. В современном материаловедении твердые растворы, в том числе и искусственного происхождения, применяют как конструкционные и функциональные материалы. Особый интерес приобретают композитные и нанокompозитные материалы, создаваемые на основе твердых растворов.

10.2. Классификация твердых растворов

При охлаждении и кристаллизации образуются твердые растворы и промежуточные фазы.

Твердый раствор – это такая фаза, в которой атомы одного компонента размещаются в кристаллической решетке другого компонента. Твердый раствор сохраняет кристаллическую решетку основного компонента (или растворителя). В зависимости от того, в каких местах кристаллической решетки находятся атомы растворенного компонента, различают твердые растворы замещения и внедрения. На рис. 10.1 показаны различные типы твердых растворов.

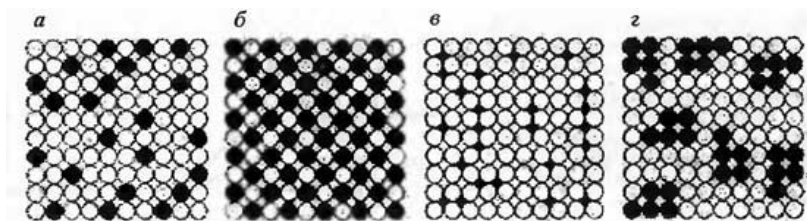


Рис. 10.1. Типы твердых растворов: *a* – твердый раствор замещения; *б* – упорядоченный твердый раствор; *в* – твердый раствор внедрения; *г* – кластеры в твердом растворе замещения

Твердые растворы замещения образуются только металлами. Различают твердые растворы с неограниченной (или полной) и ограниченной растворимостью. Для полной растворимости двух или более элементов необходимо, чтобы они имели одинаковый тип кристаллической решетки, т. е. были изоморфными, атомные размеры компонентов не должны отличаться более чем на 15 %, а для железа, например, – 8 %. Раствори-

мость зависит от валентности компонентов. Элементы с высокой валентностью лучше растворяются в элементах с низкой валентностью. Если для элементарной ячейки количество валентных электронов на один атом (или электронная концентрация) достигает критического значения, то наступает предельная растворимость компонентов: для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки критическая электронная концентрация равна 1,36, а объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетки – 1,48.

В связи с большим количеством ограничений для полной растворимости компонентов чаще встречаются твердые растворы замещения с ограниченной растворимостью. Твердые растворы замещения, так же, как любые фазы переменного состава, обозначают греческими буквами: ρ , υ , θ , ϕ , σ и т. д.

Упорядоченные твердые растворы, для которых расположение атомов растворенного элемента в кристаллической решетке основного элемента имеет определенную закономерность, иногда обозначают химической формулой, например, Cu_3Au или CuAu . Перестройка структуры твердого раствора при переходе от одного упорядоченного состояния в другое влияет на физические и механические свойства сплавов. При этом структурных изменений под микроскопом чаще всего не наблюдается. Упорядоченность может быть уменьшена или полностью устранена при пластической деформации.

Твердые растворы внедрения чаще всего образуются металлами переходных групп и неметаллами с малым атомным радиусом ($r < 0,1$ нм) – водородом, азотом, углеродом, бором. Размер внедряющегося атома должен быть меньше размера кристаллографической поры. В компактной ГЦК-решетке $\alpha\text{-Fe}$ растворимость углерода значительно больше (2,14 %), чем в ОЦК-решетке $\alpha\text{-Fe}$ (0,02 % по массе), так как размер октаэдрических пор в первом случае больше, чем во втором. Твердые растворы внедрения всегда являются растворами с ограниченной растворимостью. В сложных по составу сплавах возможно образование одновременно твердых растворов замещения и внедрения.

Твердые растворы вычитания (растворы с дефектной решеткой) образуются на основе химических соединений. Типичным примером является раствор кислорода в соединении FeO (рис. 10.2). Все позиции, в которых должны находиться ионы кислорода, заняты, а часть позиций, которые должны быть заняты ионами железа, – вакантны. Дефектной может быть как металлическая подрешетка, так и неметаллическая,

например, в оксидах титана, содержащих от 38 до 56 % атомов кислорода.

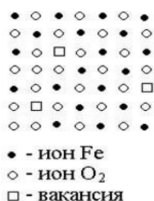


Рис. 10.2. Твердый раствор вычитания

На основании многочисленных экспериментальных результатов были сформулированы необходимые (но не всегда достаточные) условия для неограниченной растворимости металлов друг в друге.

1. Неограниченные ряды твердых растворов образуют металлы, имеющие одинаковые кристаллические решетки (например, медь – никель, медь – золото – решетки ГЦК). Если металлы имеют несколько полиморфных модификаций, то неограниченная растворимость наблюдается между их изоморфными модификациями.

2. Атомные радиусы растворяющихся друг в друге элементов не должны отличаться более чем на 10–15 %.

3. Необходима близость физико-химических свойств, при значительном их различии проявляется тенденция к образованию интерметаллических соединений.

10.3. Промежуточные фазы

Кристаллы, образованные различными элементами и имеющие собственный тип кристаллической решетки, отличающийся от решеток, составляющих их элементов, называют *промежуточной фазой*.

В зависимости от природы элементов в промежуточных фазах может быть любой тип связи, который, в первую очередь, и определяет свойства кристаллов, в частности электрические свойства.

Расположение атомов (или ионов) в решетке может быть неупорядоченным либо полностью или частично упорядоченным.

Промежуточные фазы, как и твердые растворы, являются кристаллами, существующими в некотором интервале концентраций, иногда

очень малом. Переменный состав объясняется либо наличием небольших межузельных «лишних» атомов (или ионов) в кристаллической решетке промежуточной фазы, либо недостатком атомов в узлах решетки.

Промежуточные фазы обозначают так же, как и твердые растворы буквами греческого алфавита. Однако допускаются обозначения и химическими формулами, которые отражают состав (стехиометрический), в котором кристаллы не имеют дефектов – межузельных атомов и вакансий. Пока не существует полной классификации многочисленных и разнообразных промежуточных фаз. Замечено, что структура промежуточной фазы зависит от трех факторов: относительного размера атомов, их валентности и от положения в Периодической системе элементов, что определяет их электронную структуру.

10.4. Дефекты кристаллов

Строение реальных кристаллов отличается от идеальных. В реальных кристаллах всегда содержатся дефекты, которые подразделяют на точечные, линейные, поверхностные и объемные. Размеры точечного дефекта близки к межатомному расстоянию. У линейных дефектов длина на несколько порядков больше ширины; у поверхностных дефектов мала толщина, а ширина и длина больше ее на несколько порядков. Объемные дефекты (поры, трещины) имеют значительные размеры во всех трех направлениях.

Дефекты сохраняют подвижность, способны перемещаться в кристаллической решетке и при сближении взаимодействуют между собой. В большинстве случаев подвижность дефектов контролируется диффузией. Передвижение дислокаций под действием напряжений не связано с массопереносом, дислокации подвижны и при низких температурах, когда диффузия уже не играет никакой роли.

Точечные дефекты

К самым простым точечным дефектам относятся вакансии, межузельные атомы основного вещества, чужеродные атомы внедрения (рис. 10.3).

Вакансией называют пустой узел кристаллической решетки, а межузельным атомом – атом, перемещенный из узла в позицию между уз-

лами. Вакансии и межузельные атомы появляются в кристаллах при любой температуре выше абсолютного нуля из-за тепловых колебаний атомов. Каждой температуре соответствует равновесная концентрация вакансий, а также межузельных атомов.

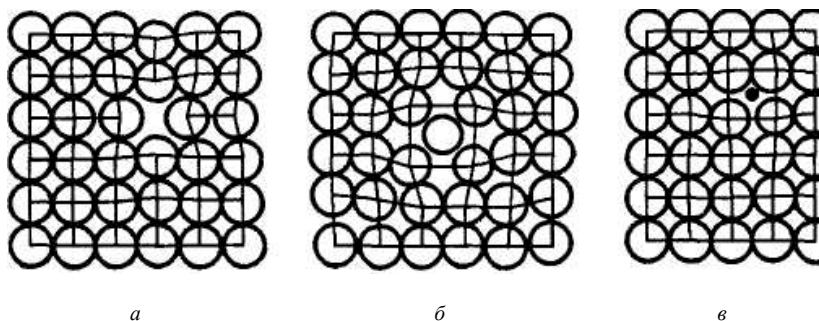


Рис. 10.3. Точечные дефекты в кристаллической решетке:
a – вакансия; *b* – межузельный атом; *v* – примесный атом внедрения

Пересыщение точечными дефектами достигается при резком охлаждении после высокотемпературного нагрева, при пластическом деформировании и при облучении нейтронами. В последнем случае концентрация вакансий и межузельных атомов одинакова: выбитые из узлов решетки атомы становятся межузельными атомами, а освободившиеся узлы становятся вакансиями.

С течением времени избыток вакансий сверх равновесной концентрации уничтожается на свободных поверхностях кристалла, порах, границах зерен и других дефектах решетки. Места, где исчезают вакансии, называют стоками вакансий. Вакансии являются самой важной разновидностью точечных дефектов; они ускоряют все процессы, связанные с перемещениями атомов (диффузия, спекание порошков и т. д.).

Линейные дефекты

Важнейшими видами линейных несовершенств являются краевые и винтовые дислокации (рис. 10.4). Краевая дислокация в сечении представляет собой край «лишней» полуплоскости в решетке (рис. 10.4, *a*). Вокруг дислокаций решетка упруго искажена.

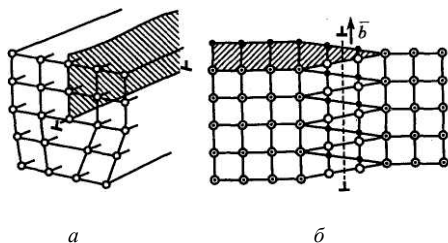


Рис. 10.4. Схемы краевой (а) и винтовой (б) дислокаций

Плотность дислокаций – это суммарная длина всех линий дислокаций в единице объема. В полупроводниковых кристаллах она равна 10^4 – 10^5 см⁻², у отожженных металлов – 10^6 – 10^8 см⁻². При холодном пластическом деформировании плотность дислокаций возрастает до 10^{11} – 10^{12} см⁻². Попытка увеличить плотность свыше 10^{12} см⁻² быстро приводит к появлению трещин и разрушению металла.

Дислокации возникают при кристаллизации, плотность их большая, поэтому они значительно влияют на свойства материалов. Дислокации наряду с другими дефектами участвуют в фазовых превращениях.

Поверхностные дефекты

Наиболее важными поверхностными дефектами являются большеугловые и малоугловые границы, дефекты упаковки, границы двойников.

Поликристаллический сплав содержит огромное число мелких зерен. В соседних зернах кристаллические решетки ориентированы различно (рис. 10.5), и граница между зернами представляет собой переходный слой шириной 1–5 нм. В нем нарушена правильность расположения атомов, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей. Границы между зернами называют большеугловыми, так как соответственные кристаллографические направления в соседних зернах образуют углы в десятки градусов (рис. 10, а).

Каждое зерно, в свою очередь, состоит из субзерен (блоков). Субзерно представляет собой часть кристалла относительно правильного строения, а его границы – стенки дислокаций, которые разделяют зерно на отдельные субзерна (рис. 10, б). Угол взаимной разориентации между соседними субзернами невелик (не более 5°), поэтому такие

границы называют малоугловыми. На малоугловых границах также скапливаются примеси.

Дефект упаковки представляет собой часть атомной плоскости, ограниченную дислокациями, в пределах которой нарушен нормальный порядок чередования атомных слоев. Например, в сплавах с ГЦК-решеткой чередуются плотноупакованные слои $ABCABCAВ...$, а при прохождении через дефект упаковки слои чередуются в последовательности $ABCBCABC...$.

Чередование слоев $BCBC...$ типично для кристаллов с ГП-решеткой, и, таким образом, дефект упаковки представляет собой как бы тонкую пластинку с ГП-решеткой в ГЦК решетке.

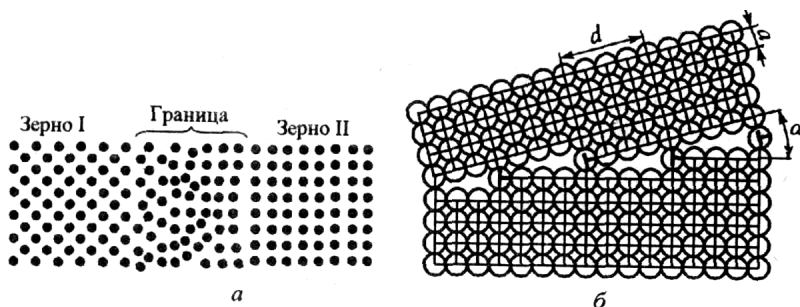


Рис. 10.5. Схемы строения большеугловых (а) малоугловых (б) границ

Поверхностные дефекты влияют на механические и физические свойства материалов. Особенно большое значение имеют границы зерен. Предел текучести σ_T связан с размером зерен d зависимостью

$$\sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2},$$

где σ_0 и k – постоянные для данного материала.

Чем мельче зерно, тем выше предел текучести, вязкость и меньше опасность хрупкого разрушения. Аналогично, но более слабо влияет на механические свойства размер субзерен. Вдоль границ зерен и субзерен быстро протекает диффузия (во много раз быстрее, чем сквозь кристалл), особенно при нагреве. Взаимодействие между дефектами, перемещение их в кристаллах, изменение концентрации дефектов – все это отражается на свойствах и имеет большое практическое значение.

Лекция 11. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

- 11.1. Количественные характеристики гетерогенных систем.
- 11.2. Классификация дисперсных систем.
- 11.3. Методы получения дисперсных систем.
- 11.4. Строение коллоидных частиц (мицелл).

11.1. Количественные характеристики гетерогенных систем

Переходы из более упорядоченного по структуре агрегатного состояния в менее упорядоченное могут происходить не только при определенных температуре и давлении, но и непрерывно. Возможность непрерывных переходов указывает на некоторую условность выделения агрегатных состояний вещества. Это подтверждается существованием аморфных твердых тел, сохраняющих структуру жидкости, нескольких видов кристаллического состояния у некоторых веществ, жидких кристаллов, существованием у полимеров особого высокоэластичного состояния, промежуточного между стеклообразным и жидким, и др.

В связи с этим в современной физике вместо понятия агрегатного состояния пользуются более широким понятием «фазы».

Если в системе есть реальные поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то систему называют гетерогенной (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, систему называют гомогенной (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Фаза – это совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Примером двухфазной системы является поверхность реки в ледоход.

Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ, в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений. Компонентом называют вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

Дисперсные системы – гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную *дисперсионную среду*, в которой распре-

делена *дисперсная фаза* в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

Поверхностные явления, как правило, происходят самопроизвольно, значит, присущи всем телам, имеющим реальные поверхности. Далее объектами изучения являются системы, в которых хотя бы один компонент находится в дисперсном, т. е. в раздробленном состоянии.

Дисперсная гетерогенная система минимум двухфазна (фаза + среда). Отсюда объектом изучения коллоидной химии присущи два основных признака: гетерогенность (качественный признак) и дисперсность (количественный признак). Сюда можно отнести: сыпучие и пористые тела, полимеры, строительные материалы, почвы, сплавы, волокна, биологические ткани (ученый химик И. И. Жуков назвал человека ходячим коллоидом), продукты питания, лекарства, косметика, облака, туманы и т. д.

Количественные характеристики дисперсных систем

Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности.

Для характеристики дисперсных систем используют три основные величины:

- 1) поперечный размер частиц (\emptyset , ребро куба) – d ; $[d] = \text{см}, \text{м}$;
- 2) дисперсность (D) – это величина, обратная поперечному размеру частиц: $D = 1 / d$; $[D] = \text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}$. Физический смысл – это число частиц, расположенных на длине 1 см или 1 м³;
- 3) площадь удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ – это межфазная поверхность $S_{1,2}$, приходящаяся на единицу объема V или единицу массы m .

В зависимости от размера частиц системы могут быть моно- и полидисперсные. Реальные системы – полидисперсные (рис. 11.1).

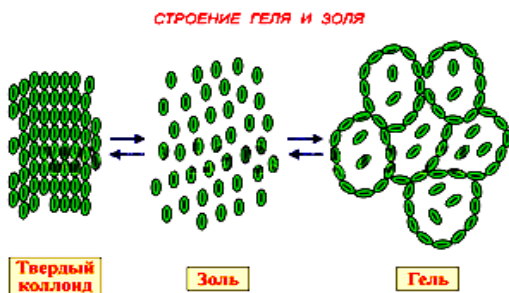


Рис. 11.1. Строение геля и золя

11.2. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируют следующим образом.

1. По *степени дисперсности* выделяют:

- грубодисперсные $d \geq 10^{-5}$ м (10 мкм) – пыли, пески;
- микрогетерогенные 10^{-5} – 10^{-7} м – эмульсии, суспензии, пены;
- коллоидно-дисперсные в жидкой среде (золи) 10^{-7} – 10^{-9} (истинно коллоидные) – гидрозолы, органозолы, аэрозолы;
- молекулярно или ионодисперсные (истинные растворы) $< 10^{-9}$ м.

Частицы золей невидимы в оптический микроскоп, водные системы прозрачны, фильтруются через обычные фильтры.

Самую большую $S_{уд}$ имеют коллоидные растворы, в истинных растворах межфазные поверхности отсутствуют. Коллоидные системы реальные, как правило, полидисперсны.

2. По *степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы* различают:

- свободнодисперсные – частицы не связаны. Это системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы (коллоидные растворы, взвеси, суспензии);

- связнодисперсные – это структурированные системы, имеющие пространственную сетку, каркас и приобретающие свойства полутвердых тел (гели, пористые тела, аморфные осадки):

- < 2 нм – микропористые;
- при $d_{пор}$ = 2–200 нм – переходные;
- > 200 нм – макропористые.

3. По *взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой (для жидкой среды)*. Системы с интенсивным взаимодействием фазы и среды с образованием, например в жидкостях, на поверхности дисперсной фазы сольватных слоев называют лиофильными (гидрофильными). При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды системы называют лиофобными (гидрофобными).

4. По *топографическому признаку (учитывают различие в форме частиц)* выделяют:

- корпускулярные (частицы малы во всех измерениях);
- фибриллярные (волокнистые – частицы малы по двум измерениям);
- ламинарные (пленочные – малой является только толщина).

Если минимальные размеры частиц в этих системах близки, то и удельные поверхности их близки.

5. По *агрегатному состоянию*. И дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях (табл. 11.1). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния, можно получить **9** различных состояний.

Таблица 11.1. Агрегатные состояния дисперсных систем

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза | Условные обозначения | Примеры |
|---------------------|-------------------|--------------------------------|---|
| Газ | Газ | г ₁ /г ₂ | Смеси некоторых газов при высоких давлениях |
| | Жидкость | ж/г | Туманы, облака, аэрозоли |
| | Твердое состояние | т/г | Дымы, пыль, аэрозоли |
| Жидкость | Газ | г/ж | Пены (пивная, противопожарная, пастила) |
| | Жидкость | ж ₁ /ж ₂ | Эмульсии (молоко, нефть, кремы, латекс, майонез) |
| | Твердое состояние | т/ж | Суспензии, взвеси, пасты, илы, шоколад, какао |
| Твердое состояние | Газ | г/т | Гели, пемза, древесный уголь, пенопласт, пенобетон, силикагель |
| | Жидкость | ж/т | Почвы, грунты, жемчуг |
| | Твердое состояние | т ₁ /т ₂ | Металлические сплавы, бетоны, минералы, рубиновые стекла, аметисты, эмали, композиционные материалы |

Отдельно, вне классификации стоят растворы высокомолекулярных соединений. Имея большие размеры молекул, они являются объектами изучения коллоидной химии. Занимая положение между истинными растворами и коллоидными, они не являются гетерогенными системами (нет одного признака). В то же время изучение свойств высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес в биологии и медицине, так как к ним относят растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.

11.3. Методы получения дисперсных систем

Всякое вещество можно получить в дисперсной системе, если создать для этого необходимые условия. Так как коллоиды – это не особый класс веществ, а состояние, присущее всем веществам, рассмотрим методы, обеспечивающие достижение этого состояния.

Все методы разделяют на 2 группы. Получить вещество в коллоидном состоянии можно двумя противоположными способами: **диспергированием (раздроблением)** макрочастиц или **конденсацией** атомов или молекул.

Чтобы получившиеся коллоидные частицы не слипались, необходим стабилизатор в виде ионов, молекул неорганических веществ, поверхностно-активных органических соединений или высокомолекулярных соединений. Последние, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, снижают их свободную поверхностную энергию и делают частицу устойчивой.

Диспергирование (вещества тонко измельчаются – диспергируют в состав дисперсионной среды).

1. Механическое дробление (все природные коллоидные системы). Шаровые мельницы дают d от 2–3 до 50–70 мкм. Коллоидные мельницы – за счет высоких скоростей вращения ротора в пространстве между ротором и корпусом за счет трения достигается измельчение вещества до $d < 1$ мкм.

2. Ультразвуковое дробление – за счет захлопывания возникающих в жидкости полостей, возникают ударные микроволны (кавитация). Частота колебаний – до 800 тыс/с.

3. Электрическое дробление (в вольтовой дуге или высокочастотным разрядом) (Сведберг).

4. Химическое дробление – пептизация $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{NaOH}$.

Для диспергирования можно применять механическое дробление или ультразвуковые колебания. Так, твердые и жидкие тела измельчают на коллоидных мельницах, действующих по принципу удара, трения или вибрации.

Если распылять металлы в электрической дуге под водой или в органических жидкостях, то вначале металл испаряется до атомов, а затем происходит конденсация атомов до коллоидных частиц. Такой метод их получения называют дисперсионно-конденсационным.

При конденсационных методах создаются условия для соединения атомов, молекул или ионов в коллоидные частицы. Этого можно достичь охлаждением паров, пересыщением растворов или химическими реакциями получения нерастворимых веществ. Примерами конденсации могут служить: образование водного тумана в воздухе или получение золя хлорида натрия при прибавлении спиртового раствора хлористого натрия к эфиру, в котором хлорид натрия не растворится.

Конденсация (коллоидное состояние возникает в результате объединения молекул или ионов вещества).

Конденсационные методы подразделяют:

1) на физические:

а) конденсация пара в газовой среде (туман);

б) конденсация пара в жидкости (ртуть в холодной воде), золи металлов в электрической дуге;

в) конденсация частиц при замене растворителя (канифоль – замена спирта на воду);

г) совместная конденсация веществ не растворимых друг в друге (золи металлов Al, Na, K в органических растворителях) – испарение и совместная конденсация в вакууме;

2) химические (называют по типу химической реакции):

а) восстановление: $2\text{HAuCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au} + 8\text{HCl} + 3\text{O}_2$ (метод Зигмунди):

↳золь

золи Ag, Pt, Hg, Bi, Cu;

б) гидролиз: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ (золь гидроксида железа);

$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$ – очистка воды коагуляцией;

в) окисление-восстановление: $3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (золь серы);

г) реакция обмена: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$ (золь кремниевой кислоты);

$\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$ (золь йодида серебра).

Для получения высокодисперсных систем в жидких средах используют также метод пептизации. Это один из дисперсионных методов. При пептизации свежееобразованный осадок слипшихся коллоидных частиц под действием стабилизатора снова переходит в коллоидный раствор. Если взять, например, свежееосажденный и быстро промытый осадок гидроксида железа, прибавить к нему раствор хлорного железа или соляной кислоты, то при перемещении осадок перейдет в раствор, т. е. образуется золь.

Для повышения степени дисперсности системы нужно:

1) смешивать очень разбавленные растворы ($C < 10^{-4}$ моль/л);

2) вводить специальные вещества (стабилизаторы), которые уменьшают слипание, создавая защитную прослойку (мыло, желатин).

11.4. Строение коллоидных частиц (мицелл)

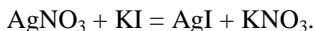
Коллоидные системы представляют собой вид дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм. Диспергирование (дробление) растворенного вещества в истинных растворах происходит до молекул и ионов. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы представляют собой относительно крупные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул, ионов и атомов.

Жидкие коллоидно-дисперсные системы называют коллоидными растворами или золями. От истинных растворов коллоидные растворы отличаются рядом специфических свойств: они относительно неустойчивые, частицы дисперсной фазы не проходят через мембрану, обладают малой скоростью диффузии, способны рассеивать свет.

Частицу дисперсной фазы в коллоидном растворе называют мицеллой. В центре мицеллы находится ядро. Ядро мицеллы представляет собой совокупность кристаллически или аморфно упакованных молекул труднорастворимого соединения. Ядро коллоидной частицы прочно адсорбирует на своей поверхности ионы определенного заряда электролита-стабилизатора, которые называют потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака, компенсирующие заряд частицы, называют противоионами. Одна часть противоионов располагается за счет электростатического взаимодействия в адсорбционном слое в непосредственной близости к ядру и удерживается частицей при ее передвижении по раствору, а вторая часть противоионов находится в диффузном слое и слабо связана с частицей. Ядро вместе с адсорбционным слоем (потенциалопределяющие ионы совместно с частью противоионов) называют гранулой. Гранула имеет заряд. Знак заряда гранулы определяется потенциалопределяющими ионами, прочно адсорбированными на поверхности ядра коллоидной частицы. Мицелла в целом электронейтральна за счет диффузного слоя.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает отрицательное ориентирование полярных молекул, ионов, электронов в поверхностном слое, вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так возникает на поверхности двойной электрический слой (ДЭС).

Образование коллоидных частиц рассмотрим на примере реакции образования золя йодистого серебра:



AgI – нерастворимое вещество, поэтому может образовывать золь. Ядро коллоидной частицы образуют микрокристаллики, состоящие из m ионов Ag^+ и n ионов I^- , т. е. $m\text{AgI}$. Поверхностная ионизация – это переход ионов, электронов из одной фазы в другую, например с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, образуя со стороны газовой фазы электронное облако. Количественная характеристика процесса – работа выхода. В результате поверхность металла приобретает заряд (+), а газовая фаза (–) – возникает ДЭС.

1. В воде на поверхности AgI может образовываться ДЭС по следующему механизму: при растворении AgI в воду преимущественно переходят Ag^+ , так как они сильнее гидратируются. В результате поверхность AgI будет иметь избыточный отрицательный заряд за счет I^- (потенциалопределяющий ион), который будет нейтрализован избытком ионов Ag^+ (противоионов). При добавлении в раствор соли AgNO_3 возрастает электрохимический потенциал Ag, определяющий ион и противоион поменяются местами. Для определения заряда поверхности используют *правило Фаянса – Панета*, согласно которому структуры кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав.

2. Адсорбция ДЭС может образовываться за счет избирательной адсорбции в межфазном слое ионов, электронов, не входящих в состав вещества, т. е. соединения примесей. Так, добавление в систему металл – вода раствора NaCl приводит к избирательной адсорбции Cl-ионов на поверхности металлов. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла, который компенсируется положительным Na^+ в близлежащем слое раствора, т. е. на межфазной поверхности образования ДЭС.

3. Если межфазная поверхность, образованная веществами, не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образовываться в результате ориентирования полярных молекул сопряженных фаз. В результате их взаимодействия поэтому механизму образуется ДЭС при адсорбции не диссоциируемых полярных молекул из раствора. Для определения знака заряда на поверхности безэлектролитного раствора работает правило Кёна: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую ϵ (диэлектрическая проницаемость). Поэтому все не диссоциируемые вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую ϵ , заряжаются отрицательно.

Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой, она является нейтральной (рис. 11.2).

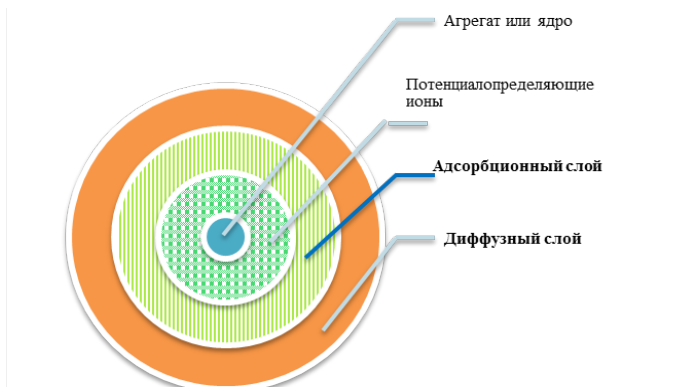
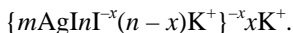
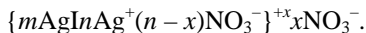


Рис. 11.2. Мицелла и двойной электрический слой

В случае избытка йодистого калия на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы Γ , которые могли бы увеличить размер ядра и которые имеются в избытке (ионов Ag^+ в растворе не остается). На ядре адсорбируются n ионов Γ и некоторое количество $(n - x)$ катионов K^+ из раствора, уменьшающих большой отрицательный заряд ионов йода. Этот слой ионов $n\Gamma(n - x)\text{K}^+$ называют адсорбционным. Недостающие для ионной электрической компенсации ионы калия ($x\text{K}^+$) могут легко диффундировать от коллоидной частицы в раствор (это диффузный слой). Итак, формула мицеллы имеет вид

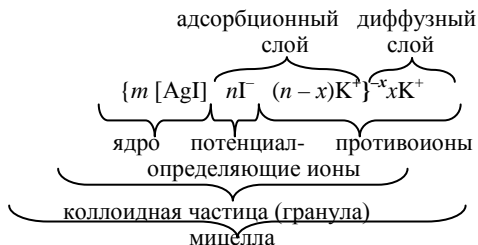


Устойчивая частица в фигурных скобках – гранула, имеющая в данном случае заряд « $-x$ ». Ионы йода в данном случае обеспечивают отрицательный заряд гранулы и называются, поэтому потенциалопределяющими: ионы калия называются противоионами. Если взять избыток AgNO_3 , то формула мицеллы будет другой:

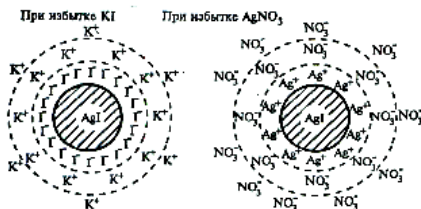


Здесь гранула имеет положительный заряд. Эти заряды гранул препятствуют слипанию коллоидных частиц, что придает золям агрегативную устойчивость.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы йодида серебра в избытке KI . Коллоидная частица имеет отрицательный заряд.

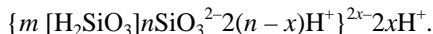


Если приготовить золь, приливая мелкими порциями KI к избытку AgNO_3 , то образуются коллоидные частицы иного строения. Ядро то же, что в первом случае, — $m\text{AgI}$. Одноименными ионами из раствора и поэтому потенциалопределяющими будут являться катионы Ag^+ (они в избытке). Соответственно, противоионами из среды — NO_3^- . В гидратированном виде последние формируют адсорбционный и диффузный слои. Заряд коллоидной частицы — x^+ . Мицелла имеет вид



Для амфотерных веществ заряд поверхности может изменяться в зависимости от pH среды. В этом случае потенциалопределяющими ионами могут быть либо OH^- , либо H^+ .

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы кремниевой кислоты. Ядро коллоидной частицы кремниевой кислоты состоит из большого числа молекул кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Молекулы H_2SiO_3 диссоциируют на ионы SiO_3^{2-} и 2H^+ . Определенное количество n ионов SiO_3^{2-} адсорбируется ядром, являясь, таким образом, потенциалопределяющими ионами. Одна часть ионов H^+ водорода $2(n-x)$ сильнее связана электростатически с частицей и входит в состав адсорбционного слоя. Другая часть ионов $\text{H}^+(2x)$ находится в растворе в диффузном слое. При перемещении коллоидной частицы ионы диффузного слоя обычно остаются с дисперсной средой. Химическую формулу мицеллы кремниевой кислоты можно записать так:



Раздел IV. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Лекция 12. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

- 12.1. Основные понятия.
- 12.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
- 12.3. Электропроводность растворов.
- 12.4. Молярная электрическая проводимость.
- 12.5. Гальванический элемент.
- 12.6. Электродный потенциал и уравнение Нернста.
- 12.7. Классификация электродов.

12.1. Основные понятия

Среди разнообразных процессов и явлений, протекающих в окружающем нас мире, важное место занимают окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Например, такие жизненно важные процессы, как дыхание и фотосинтез включают стадии окисления и восстановления. Процессы сжигания обеспечивают основную часть энергопотребления человечества и работу транспорта. Химическая энергетика, металлургия, разнообразные процессы химической промышленности, включая электролиз, – вот неполный перечень тех областей, где окислительно-восстановительные реакции играют ключевую роль. Без изучения ОВР невозможно понять современную неорганическую химию. Освоение основных положений теории ОВР лежит в основе приобретения навыков решения разнообразных задач с их участием, начиная от уравнивания ОВР, расчета стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, и заканчивая комбинированными задачами, в которых необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы таких факторов, как изменение рН водного раствора, комплексообразование, образование нерастворимых соединений.

В настоящее время широко применяют графические способы представления химии окислительно-восстановительных состояний элемента. Это диаграммы Латимера, диаграммы Фроста и диаграммы Пурбе ($E - \text{pH}$). Окислительно-восстановительными реакциями являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. Эти реакции исключительно широко распространены.

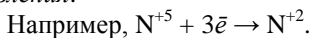
ны в природе. Образование руд, коррозия, горение, дыхание, обмен веществ и ряд других реакций в живых организмах – все это ОВР. Не меньшее значение они имеют в промышленности и сельском хозяйстве. Получение металлов, ряда ценнейших химических веществ (кислот, щелочей, аммиака, удобрений, ядохимикатов, медикаментов, пластмасс и т. д.) и многие другие технологические процессы основаны на реакциях окисления-восстановления.

В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам (прил. 1). В общем виде реакции такого типа можно представить следующим уравнением:

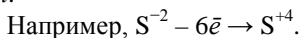


В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель Ox_1 превращается в сопряженный восстановитель Red_1 , а восстановитель Red_2 – в сопряженный окислитель Ox_2 .

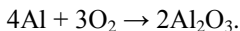
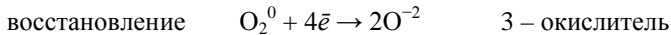
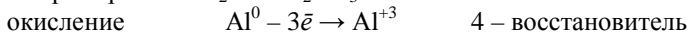
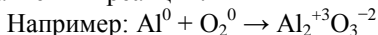
Окислитель – это элемент, принимающий электроны и при этом понижающий свою степень окисления; участвует в процессе *восстановления*.



Восстановитель – это элемент, отдающий электроны и при этом повышающий свою степень окисления; участвует в процессе *окисления*.



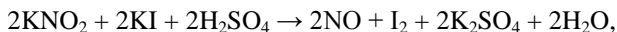
В реакции число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основании составляют электронный баланс и расставляются коэффициенты в уравнениях реакций.



12.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

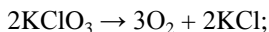
Окислительно-восстановительные реакции бывают трех видов:

- *межмолекулярные* – окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ. Например, в реакции, протекающей по уравнению

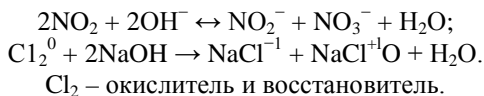


окислителем является нитрит калия ($\text{N}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{N}^{2+}$), а восстановителем – иодид калия ($\text{I}^- \rightarrow \text{I} + \bar{e}$). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы: $\text{NO}_2^- / \text{NO}$ и I_2 / I^- . Приведенное уравнение является примером межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов;

- *внутримолекулярные* – окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Реакция внутримолекулярного окисления-восстановления имеет вид



- *диспропорционирования* – идентичные атомы одного вещества одновременно окисляются и восстанавливаются (самоокисление-самовосстановление). В реакциях диспропорционирования одна часть атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а другая (в той же степени окисления) – в роли восстановителя. В реакциях внутримолекулярного окисления-восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:



Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т. е. способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

Типичными восстановителями являются:

- 1) металлы;
- 2) некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью: H_2 , C ;
- 3) соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления: H_2S^{-2} , $N^{-3}H_3$, $C^{-4}H_4$, HCl^{-1} .

Типичными окислителями являются:

- 1) наиболее электроотрицательные неметаллы: O_2 , F_2 , Cl_2 ;
- 2) соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления: $H_2S^{+6}O_4$, $HN^{+5}O_3$, $KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr_2^{+6}O_7$.

Окислительно-восстановительные реакции – один из наиболее распространенных и важных типов реакций не только в живой и неживой природе, но и в практической деятельности человека. Главная особенность ОВР – конкуренция за электроны между окислителем и восстановителем.

При изучении данной темы необходимо хорошо усвоить понятия «окисление», «восстановление», «степень окисления элемента», получить четкое представление об окислительной и восстановительной способности элементов и их ионов, научиться составлять уравнения реакций окисления-восстановления.

12.3. Электропроводность растворов

Сольватированные ионы в растворе находятся в непрерывном хаотическом движении. При приложении к такому раствору электрического поля появляется упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам. Возникает электрический ток, который, в отличие от металлов, где заряд переносится электронами, обеспечивается переносом зарядов как положительно заряженными частицами (катионами), так и отрицательно заряженными анионами. Раствор обладает ионной проводимостью и поэтому относится к проводникам второго рода.

Способность раствора проводить электрический ток характеризуют удельной и эквивалентной электропроводностью. Удельная электропроводность χ – это электропроводность 1 м^3 раствора, помещенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 на расстоянии 1 м . Эквивалентная электропроводность λ – это электропроводность раствора, содержащего одну молярную массу эквивалента (1 кг-экв) и помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м . Удельная электропроводность пропорциональна силе

токов, создаваемых при данных условиях движением катионов i_K и анионов i_A . Эти токи, в свою очередь, пропорциональны скорости ионов U_K и U_A :

$$i_K = \alpha C F U_K \text{ и } i_A = \alpha C F U_A.$$

Тогда

$$\chi = \alpha C F (U_K + U_A) = \alpha C (l_K + l_A),$$

где l_K и l_A – подвижности катиона и аниона.

Подвижность иона $l = F U$ пропорциональна скорости его движения и зависит от природы иона, а также от температуры и концентрации раствора. В бесконечно разбавленном растворе ионы не взаимодействуют, и подвижность становится величиной постоянной, зависящей только от природы иона и температуры.

В стандартных условиях подвижность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, где $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$ – Сименс) – табличная величина. Значения подвижностей наиболее распространенных ионов приведены в прил. 2, 3. Видно, что основная часть ионов имеет близкие значения l , только ионы водорода (точнее, ион гидроксония H_3O^+) и гидроксила обладают аномально высокой подвижностью. Связано это с тем, что все остальные ионы перемещаются путем обычной миграции, тогда как эти два иона – с помощью эстафетного механизма:



Такой механизм миграции оказывается гораздо более эффективным, так как ионы перемещаются не сами по себе вместе с гидратной оболочкой, а передают по эстафете лишь свой заряд. Эстафетный механизм движения связан с разрывом связей. Ковалентная связь в молекуле воды много прочнее связи в ионе гидроксония, поэтому подвижность гидроксила существенно ниже. Удельная электропроводность зависит от концентрации как для сильных, так и для слабых электролитов.

Как для сильного, так и для слабого электролита в разбавленных растворах электропроводность с ростом концентрации повышается. В разбавленных растворах l_K и l_A от концентрации не зависят, α – постоянна, и рост электропроводности обусловлен только ростом концентрации ионов. Для сильного электролита $\alpha \approx 1$ при всех концентрациях раствора. Для него при более высоких C ионов становится в растворе много, их концентрация возрастает и они начинают взаимодей-

ствовать, образовывать, как говорят, ионную атмосферу. Электростатическое притяжение ионов приводит к тому, что уменьшается их подвижность. Причем уменьшение подвижности с ростом концентрации происходит достаточно круто, что приводит к резкому падению электропроводности раствора сильного электролита при больших концентрациях.

Для слабого электролита повышение концентрации приводит к ослаблению зависимости χ от C . При максимальных концентрациях эта зависимость исчезает, значение χ практически достигает предела. Ионов в концентрированных слабых электролитах мало, электростатическое взаимодействие несущественно, подвижность постоянна. Но здесь с ростом C уменьшается степень диссоциации $\alpha = (K_D / C)^{1/2}$, что и приводит к такой зависимости χ от C .

Удельная электрическая проводимость максимальна у растворов сильных кислот и несколько меньше у растворов сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов H_3O^+ и OH^- . Наименьшие значения во всем интервале концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов (CH_3COOH) в связи с низкой концентрацией ионов в их растворах.

Удельная электрическая проводимость растет с концентрацией до некоторых максимальных значений, что отвечает увеличению количества ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает снижаться, несмотря на рост концентрации электролита. Подобный характер зависимости $\chi = f(C)$ связан у сильных электролитов с уменьшением подвижности ионов из-за возрастающего по мере увеличения концентрации раствора межионного взаимодействия, а у слабых электролитов – со снижением степени электролитической диссоциации, а значит, с уменьшением количества ионов.

При снижении концентрации электролита до очень малых значений (при $C \rightarrow 0$) удельная электрическая проводимость растворов электролитов стремится к удельной электрической проводимости чистой воды (10^{-6} – 10^{-5} См/м).

Увеличение температуры повышает удельную электрическую проводимость, так как возрастают подвижность ионов и степень электролитической диссоциации слабого электролита.

Вместо единой формулы ($\chi = \alpha C(\lambda_+ + \lambda_-)$) удобнее считать по частям. Сразу рассчитывают эквивалентную электропроводность всего

вещества при бесконечном разведении λ_{∞} , когда степень диссоциации солей стремится к полной. Затем, умножив λ_{∞} на степень диссоциации α , находят эквивалентную электропроводность при конечном разведении λ_V . Умножив последнюю на C , находят удельную электропроводность χ :

$$\begin{aligned}\lambda_{\infty} &= (\lambda_+ + \lambda_-); \\ \lambda_V &= \alpha \lambda_{\infty}; \\ \chi &= \lambda_V C.\end{aligned}$$

12.4. Молярная электрическая проводимость

Для объяснения процессов, происходящих в растворах и обусловленных свойствами растворенного вещества, вместо удельной электрической проводимости часто используют молярную электрическую проводимость (эквивалентная электропроводность), обозначаемую символом λ .

Молярная электрическая проводимость электролита λ равна удельной электрической проводимости его раствора с концентрацией 1 моль/м³.

Между значениями удельной и молярной электрической проводимости существует соотношение:

$$\lambda = \chi / C,$$

где χ – удельная электрическая проводимость, См/м;

C – концентрация электролита в растворе, моль/м³.

Молярная электрическая проводимость в Международной системе единиц выражается в сименс-метрах в квадрате на моль. Поскольку в аналитической практике молярная концентрация C выражается в молях, деленных на кубический дециметр (1 моль/дм³ = 10³ моль/м³), то $\lambda = \chi / C = \chi / 1000C$ (См · м²/моль).

Влияние концентрации на величину молярной электрической проводимости наиболее четко проявляется, если построить зависимость ее от разбавления, т. е. от величины $1 / C$, характеризующей объем раствора, содержащий 1 моль электролита. Значение молярной электрической проводимости любого электролита при разбавлении раствора (при $C \rightarrow 0$) увеличивается, стремясь к постоянной и специфической для каждого электролита величине, называемой предельной молярной электрической проводимостью и обозначаемой λ° .

Предельной молярной электрической проводимостью электролита λ° называют значение молярной электрической проводимости его бесконечно разбавленного раствора.

Увеличение λ при $C \rightarrow 0$ связано у слабых электролитов с ростом степени диссоциации при разбавлении раствора ($\alpha \rightarrow 1$ при $C \rightarrow 0$), т. е. связано с увеличением количества ионов, образуемых 1 моль электролита при данной температуре. Так как даже при очень большом разбавлении полная диссоциация слабого электролита не достигается, то экспериментально значения λ° для слабого электролита не могут быть измерены. Значения этих величин находят расчетными методами.

У сильных электролитов при бесконечном разбавлении уменьшается межионное взаимодействие, подвижность ионов достигает предельных значений u° , поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной. Это наблюдается уже при концентрациях 10^{-5} – 10^{-4} моль/дм³, что позволяет определять значения λ° сильных электролитов экспериментально.

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении λ всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости λ° . Отношение λ/λ° характеризует:

- для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора $\alpha = \lambda/\lambda^\circ$;
- для сильного электролита – коэффициент электрической проводимости при данной концентрации $f_{эл} = \lambda/\lambda^\circ$.

Коэффициент электрической проводимости характеризует меж-ионные и ион-дипольные взаимодействия в растворе. При разбавлении $f_{эл} \rightarrow 1$.

При бесконечном разбавлении каждый сорт ионов, присутствующих в растворе, переносит электричество независимо от других ионов и вносит в суммарную электрическую проводимость раствора определенный и постоянный вклад, пропорциональный заряду, подвижности и концентрации ионов. В соответствии с этим вводится понятие о предельной молярной электрической проводимости ионов – катионной λ°_+ и анионной λ°_- .

Предельной молярной электрической проводимостью иона называют количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного сорта в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м через поперечное сечение раствора площадью 1 м² за 1 с.

Предельную молярную электрическую проводимость иона можно рассчитать по формуле

$$\lambda_{\pm}^{\circ} = u^{\circ} z q_e N_A = u^{\circ} z F = 96500 u^{\circ} z,$$

где u° – предельная подвижность иона, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$;

z – заряд иона;

$q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – величина элементарного заряда;

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ – число Авогадро;

$F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея.

Значения u_{\pm}° и λ_{\pm}° для ионов, входящих в состав биологических систем, приведены в прил. 2, 3.

Значения предельной молярной электрической проводимости ионов позволяют рассчитать предельную молярную электрическую проводимость данного электролита на основании закона Кольрауша.

Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.

В общем виде применительно к электролиту типа $Kt_n An_m$, диссоциирующему по уравнению $Kt_n An_m \leftrightarrow n Kt^{m+} + m An^{n-}$ закон Кольрауша записывается так:

$$\lambda^{\circ}(Kt_n An_m) = n \lambda_{+}^{\circ}(Kt^{m+}) + m \lambda_{-}^{\circ}(An^{n-}),$$

где n и m – формульные индексы;

$\lambda_{+}^{\circ}(Kt^{m+})$ и $\lambda_{-}^{\circ}(An^{n-})$ – предельные ионные проводимости катиона и аниона соответственно.

На основе экспериментально определенной величины λ для исследуемого раствора и величины λ° , вычисленной для соответствующего электролита по закону Кольрауша, можно рассчитать:

- 1) степень диссоциации слабого электролита в растворе $\alpha = \lambda / \lambda^{\circ}$;
- 2) константу его диссоциации $K - C\alpha^2 / (1 - \alpha) = C(\lambda / \lambda^{\circ})^2 / (1 - \lambda / \lambda^{\circ})$;
- 3) коэффициент электрической проводимости сильного электролита в растворе $f_{эл} = \lambda / \lambda^{\circ}$.

Зависимость электрической проводимости от природы электролита и его концентрации позволяет использовать это свойство для изучения поведения электролитов в растворах, для исследования механизмов реакций, протекающих с участием электролитов, для количественного определения ряда веществ. Введение электродов в анализируемые системы позволяет вести непрерывный контроль за ходом многих процессов, в том числе и биохимических.

Кондуктометрией называют метод анализа, основанный на определении электрической проводимости жидких сред.

Кондуктометрическое титрование – это метод физико-химического анализа растворов, основанный на измерении электропроводности исследуемого раствора при добавлении к нему титранта. В исследуемом растворе могут протекать разнообразные химические реакции (реакции нейтрализации, осаждения, замещения, окисления-восстановления, комплексообразования и др.). Кондуктометрическое титрование применяют для анализа водных и неводных растворов, физиологических и биологических жидкостей, окрашенных растворов, растворов с малой концентрацией или растворов, содержащих несколько растворенных веществ. Измеряемой величиной является удельная электропроводность – величина, отражающая состав и свойства раствора. В результате протекающих при титровании реакций изменяется состав раствора. Ионы с одной подвижностью заменяются на ионы с другой подвижностью, что вызывает изменение удельной электропроводности. Кондуктометрическое титрование складывается из трех основных действий:

- 1) измерения удельной электропроводности титруемого раствора при добавлении к нему отмеренного количества рабочего раствора – титранта;
- 2) построения по этим данным графической зависимости удельной электропроводности (ось ординат) от объема раствора титранта (ось абсцисс);
- 3) установления точки эквивалентности по скачкообразному изменению характера кривой титрования (резкое изменение наклона).

12.5. Гальванический элемент

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди.

При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется двойной электрический слой (рис. 12.1, а).

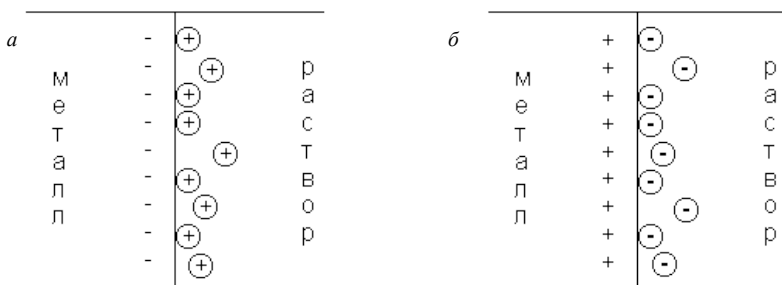


Рис. 12.1. Схема двойного электрического слоя на границе электрод – раствор:
а – медный электрод в воде; *б* – медный электрод в растворе CuSO_4

Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС, зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрации ионов в приэлектродном слое C_0 . При погружении медного электрода в раствор CuSO_4 , содержащий ионы меди в концентрации C , возможны три случая.

1. $C < C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 12.1, *а*).

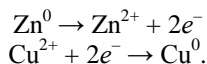
2. $C > C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникнет положительный заряд и в поверхностном слое будут преобладать анионы SO_4^{2-} (рис. 12.1, *б*).

3. $C = C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

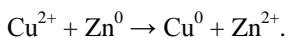
Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля – Якоби, состоящий из двух полужелетов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа, например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита. Схематически данный элемент изображают следующим образом:



На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризующее потенциалом ДЭС (зарядом на электроде q). Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т. е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



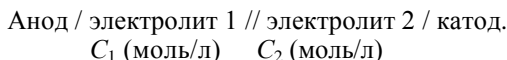
Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется анодом, электрод, на котором идет процесс восстановления – катодом. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Таким образом, гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов) $\Delta\phi = E$ и количеством прошедшего по цепи электричества. Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов) будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

Гальванические элементы (ГЭ) – это химические источники тока одноразового действия. Они состоят из проводников первого рода, проводников второго рода (растворы или расплавы электролитов) и электродов, погруженных в растворы или расплавы электролитов. В ГЭ энергия химической окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрическую.

Простейшая схема гальванического элемента:



При изучении данной темы следует особое внимание обратить на работу гальванических элементов – важных химических источников электрического тока. Для устройства гальванических элементов и различных вычислений в электрохимии установлены общепринятые правила.

1. Химическое уравнение, описывающее процесс, происходящий в элементе, включает две реакции, протекающие на каждом из электродов. Считают, что реакция окисления всегда происходит на левом электроде, реакция восстановления – на правом, причем это допущение полностью обусловлено способом написания уравнения и совершенно не связано с истинным направлением реакции.

2. Все стандартные полуэлементы или гальванические пары располагают в порядке возрастания их восстановительных потенциалов, определяемых по отношению к стандартному водородному полуэлементу, которому произвольным образом приписывают потенциал 0,0000 В. В стандартных полуэлементах все ионные растворы обладают активностью, равной 1, а все газы имеют давление 1 атм. Жидкости и твердые тела, состоящие из металла или неметалла, находятся в стандартном состоянии и, следовательно, также обладают активностью, равной 1. Стандартные потенциалы приводят обычно для температуры 25 °С.

12.6. Электродный потенциал и уравнение Нернста

Электродвижущую силу гальванического элемента удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – электродных потенциалов. Однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета – точно известный электродный потенциал какого-либо электрода. Электродным потенциалом электрода ϵ , называют ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода, электродный потенциал которого принят равным 0. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый

электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как «разность потенциалов на границе электрод – раствор», т. е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины взаимосвязаны).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эту зависимость выражают уравнением Нернста (здесь F – постоянная Фарадея, z – заряд иона):

$$E = E^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}.$$

В уравнении Нернста E° – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/дм³. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина ε° есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т. е. восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т. е. данный электрод будет являться катодом.

Рассмотрим расчет ЭДС элемента Даниэля – Якоби с помощью уравнения Нернста. Электродвижущая сила всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}};$$

$$E_{\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}];$$

$$E_{\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}];$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

Как видно из уравнения, ЭДС элемента Даниэля – Якоби зависит от концентрации (точнее говоря, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}}.$$

Анализируя уравнение, можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{Zn}^{2+}]$ становится отрицательным. Таким образом, разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при $E = 0$ (т. е. $E_{\text{к}} = E_{\text{а}}$) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).

Уравнение объясняет также и работоспособность так называемых концентрационных цепей – гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями, $\alpha_1 > \alpha_2$. Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, так как стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}.$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Таким образом, работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе – это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

12.7. Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы.

Электроды первого рода. К электродам первого рода относят электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Таким образом, электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

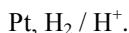
$$E = E^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}.$$

Электроды второго рода. Электродами второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

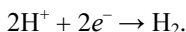
$$E = E^{\circ}_M - \frac{RT}{zF} \ln [A^{z-}].$$

Электроды сравнения. Для определения электродного потенциала элемента необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом – электрода сравнения. В качестве примеров рассмотрим водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом; схематически электрод изображают следующим образом:



Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:



Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов H^+ в растворе и давления водорода; потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов H^+ 1 моль/дм³ и давлением водорода 101,3 кПа) принят равным 0. Поэтому для электродного потенциала нестандартного водородного электрода можно записать:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2}.$$

Каломельный электрод. Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используют более простой в обращении каломельный электрод, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью Hg_2Cl_2 :



Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид

$$E_{ккм} = E^{\circ}_{ккм} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-].$$

Хлорсеребряный электрод. В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – хлорсеребряный, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещенную в раствор хлорида калия. Хлорсеребряный электрод также обратим относительно анионов хлора:



Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора. Данная зависимость имеет следующий вид

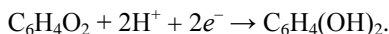
$$E_{xc} = E^{\circ}_{xc} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-].$$

Чаще всего в качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от

температуры. В отличие от каломельного, он устойчив при повышенных температурах и применим как в водных, так и во многих неводных средах.

Индикаторные электроды. Электроды, обратимые относительно иона водорода, используют на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следовательно, рН раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным рН и последующим расчетом рН по уравнению Нернста. В качестве индикаторного электрода может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и на практике чаще применяют хингидронный и стеклянный электроды.

Хингидронный электрод, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов, представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ – соединения хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:



Хингидронный электрод является так называемым окислительно-восстановительным электродом; зависимость его потенциала от активности ионов водорода имеет следующий вид

$$E_{\text{хр}} = E^{\circ}_{\text{хр}} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = E^{\circ}_{\text{хр}} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к так называемым ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т. е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов,

устанавливаемая между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны ее потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна по обе стороны мембраны.

Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т. е. обратимого по отношению к иону H⁺) выражается уравнением

$$E_{ст} = E^{\circ}_{ст} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = E^{\circ}_{ст} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал $\epsilon_{ст}$ для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH.

В отличие от описанных электродных процессов в случае окислительно-восстановительных электродов процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита. Если опустить платиновый (или другой инертный) электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа, и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов Fe³⁺ до Fe²⁺ за счет электронов, полученных от платины, либо окисление ионов Fe²⁺ до Fe³⁺ с передачей электронов платине. Сама платина в электродном процессе не участвуют, являясь лишь переносчиком электронов. Такой электрод, состоящий из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называют окислительно-восстановительным, или редокс-электродом.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода также определяют относительно стандартного водородного электрода:



Зависимость потенциала редокс-электрода ϵ_{RO} от концентрации (активности) окисленной [Ox] и восстановленной [Red] для

окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид (здесь n – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции):

$$E_{RO} = E^{\circ}_{RO} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Из данного выражения следует уравнение для потенциала металлического электрода, так как активность атомов металла (восстановленной формы) в материале электрода равна 1.

В случае более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т. е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$, а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения.

Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода ($\text{Ox} + ne^- + m\text{H}^+ \rightarrow \text{Red}$), уравнение Нернста будет иметь вид

$$E_{RO} = E^{\circ}_{RO} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$

При составлении гальванических элементов с участием редокс-электрода электродная реакция на последнем в зависимости от природы второго электрода может быть либо окислительной, либо восстановительной. Например, если составить гальванический элемент из электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ и второго электрода, имеющего более положительный электродный потенциал, при работе элемента редокс-электрод будет являться анодом, т. е. на нем будет протекать процесс окисления: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$.

Если потенциал второго электрода будет меньше, чем потенциал электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$, то на последнем будет протекать реакция восстановления и он будет являться катодом: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Знание величин электродных потенциалов позволяет определить возможность и направление самопроизвольного протекания любой окислительно-восстановительной реакции при одновременном нали-

действием постоянного электрического тока, подводимого от внешнего источника. При электролизе, как и в гальваническом элементе, на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление. При этом необходимо хорошо разобраться в последовательности разрядки ионов на электродах, уяснить, что такое потенциал разложения и перенапряжения, критический потенциал. Для решения задач по данной теме необходимо изучить законы Фарадея.

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор электролита.

При электролизе катод подключают к отрицательному полюсу источника постоянного тока и заряжают отрицательно, анод – к положительному полюсу и заряжают положительно.

Электролиз начинает протекать при внешнем напряжении, равном напряжению разложения электролита $U_{\text{нр}}$. Напряжение разложения электролита рассчитывают как разность потенциалов выделения веществ на аноде $\varphi_{\text{а}}$ и катоде $\varphi_{\text{к}}$:

$$U_{\text{нр}} = \varphi_{\text{а}} + \varphi_{\text{к}}$$

При электролизе большую роль играет электродная поляризация, так как при прохождении тока электродные потенциалы изменяются. Электрохимическую поляризацию, обусловленную замедленностью стадии присоединения или отдачи электрона, называют перенапряжением (прил. 4).

Потенциал выделения вещества $\varphi_{\text{ик}}$ на электроде равен сумме окислительно-восстановительного потенциала электродного процесса $\varphi_{\text{к}}$ и перенапряжения выделения вещества на электроде η :

$$\varphi_{\text{ик}} = \varphi_{\text{к}} + \eta$$

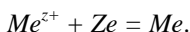
Перенапряжение η – это дополнительное напряжение, которое необходимо, чтобы электролиз протекал с достаточной скоростью. Значение катодной поляризации отрицательно, а анодной – положительно, т. е. $\eta_{\text{к}}$ – величина *отрицательная*, $\eta_{\text{а}}$ – *положительная*.

Перенапряжение зависит от вида материала электрода, природы выделяемого вещества, плотности тока (силы тока, приходящейся на единицу поверхности электродов). Перенапряжение выделения твердых веществ относительно невелико и составляет 0,05–0,15 В. Перенапряжение выделения газов на электродах значительно выше. В зависимости от вида материала электрода и плотности тока оно может составлять: для водорода $\eta = 0,2\text{--}1,4$ В; для кислорода $\eta = 0,7\text{--}1,4$ В.

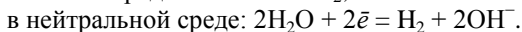
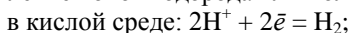
Из уравнения расчета $U_{\text{нр}}$ следует, что чем меньше потенциал выделения вещества на аноде $\varphi_{\text{а}}$ и больше потенциал выделения вещества на катоде $\varphi_{\text{к}}$, тем при более низком напряжении начинает протекать процесс электролиза.

13.2. Процессы на электродах

Катодный процесс. При электролизе на катоде происходит процесс восстановления металлов, находящихся в растворе:



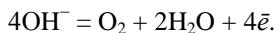
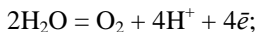
Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается восстановление катиона металла. В водном растворе электролита на катоде может также происходить восстановление ионов водорода или молекул воды по следующей схеме:



Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет $-(1,2\dots 1,4)$ В. Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы тех металлов, для которых $\varphi > -(1,2\dots 1,4)$ В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, путем электролиза могут быть получены только из расплавов их солей.

Анодный процесс. При электролизе на аноде происходит процесс окисления. Если анод является инертным (графит, платина и т. д.), то на аноде окисляются либо анионы кислотных остатков, либо молекулы воды, либо гидроксид-ионы.

Чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала аниона, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается окисление аниона. В водном растворе на аноде окисление молекул воды или гидроксильных групп протекает по следующей схеме:



Реальный электродный потенциал выделения кислорода из раствора составляет $+(1,5\dots 1,9)$ В. Поэтому при электролизе водных растворов электролитов на аноде могут окисляться только анионы бескислородных

кислот (Cl^- , Br^- и т. д.), для которых потенциалы выделения ниже, чем потенциал кислорода. Анионы кислородных кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и т. д.) имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода, и, следовательно, в водных растворах не могут окисляться на аноде.

Если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль, то при электролизе электролита будет происходить окисление самого металла анода, так как электродный потенциал большинства металлов много меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита, находящегося в растворе, и молекул воды. В этом случае процесс электролиза называют электролизом с активным (растворимым) анодом.

Массу вещества, выделяющегося на электродах или подвергшегося превращению в растворе, рассчитывают исходя из закона электролиза по формуле

$$m = (M_{\text{эKB}}(Me)It) / F,$$

где $M_{\text{эKB}}(Me)$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

I – сила тока при электролизе, А;

t – время протекания электролиза, с;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, или $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$
($1 \text{ А} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ Кл}$).

Отношение массы вещества, фактически выделившейся на катоде или аноде $m_{\text{ф}}$, к теоретически возможной $m_{\text{т}}$ называется выходом по току (ВТ):

$$\text{ВТ} = m_{\text{ф}} \cdot 100 \% / m_{\text{т}}.$$

13.3. Электролиз с растворимым анодом

Если анод при электролизе сделан из более активных металлов и не покрыт пассивирующими слоями, то он будет окисляться и переходить в раствор. Это может быть и полезным процессом. При нанесении металлических покрытий покрываемое изделие подключают к «минусу», а массивный слиток из покрывающего металла – к «плюсу». Если нет побочных реакций, то, сколько металла растворится на аноде, столько же выделится на изделии-катоде и состав электролита меняться не будет.

Если надо покрыть цинком множество мелких изделий, например, шурупы, то их не подвешивают каждый индивидуально, а засыпают во вращающуюся корзину из титановой сетки, подключенную к «минусу».

На поверхности титана есть оксидная пленка, которая затрудняет выделение цинка на корзинке, но не мешает подводить ток к шурупам, на которых цинк и выделяется.

13.4. Аккумуляторы

Если при электролизе электрический ток производит химическую работу, то гальванический элемент производит обратное действие. Любой электролизер теоретически способен работать в обратном направлении. На плюсе при электролизе силой внешнего источника тока полученный продукт станет окислителем, так как будет стремиться присоединить их обратно, образуя положительный вывод элемента. На минусе при электролизе полученный продукт будет отдавать их обратно наружу, образуя отрицательный вывод элемента. Если это реализуется, мы получаем аккумулятор. Электролиз, по сути, будет зарядом аккумулятора (рис. 13.1).

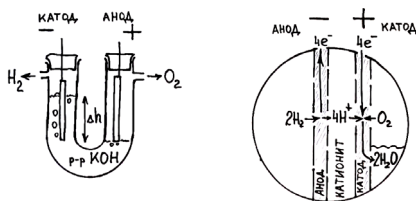


Рис. 13.1. Электролиз воды и водородно-кислородный аккумулятор высокого давления

В батарейках не используются растворимые окислитель и восстановитель. В современных аккумуляторах применяют твердые вещества, только пропитанные растворителем. Для максимальной емкости требуется их минимальная молярная масса эквивалента, чтобы на перемещение 1 моль электронов требовалось как можно меньше массы аккумулятора и максимальная разность потенциалов.

Реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ требует 9 г веществ на 1 моль электронов и дает 1,23 В. Это самая энергоемкая из возможных токообразующих реакций. Реакция $\text{Li} + \text{CoO}_2 = \text{LiCoO}_2$ требует $7 + 59 + 2 \cdot 16 = 98$ г веществ на 1 моль электронов и дает 3,7 В. $1,23 / 9$ в 3,61 раза больше, чем $3,7 / 98$.

Хотя водородно-кислородный аккумулятор потенциально может запастись больше энергии и не требует таких ограниченных ресурсов как

литий и кобальт, но из-за технологической сложности, опасности газов под давлением и медленного реагирования $H_2 + O_2$ на электродах основным аккумулятором в настоящее время остается литиевый. Ниже приведены принципы его внутреннего устройства (рис. 13.2).

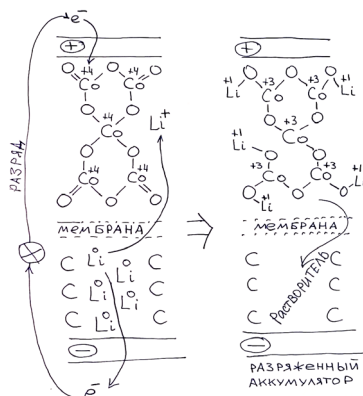


Рис. 13.2. Принцип устройства литиевого аккумулятора

Принцип работы. На плюсе (катоде) размещен окислитель CoO_2 . Роль окислителя – образовывать максимальный положительный потенциал. Используют кобальт как сильный окислитель из металлов, так как его кристаллы не меняют своих размеров и форм даже когда вступают в химическую реакцию. В окисленном состоянии с кобальтом (+4) поры заполнены растворителем. При работе на разряд кобальт восстанавливается до +3 без перестройки кристалла. Атомы кобальта и кислорода остаются на своих местах. В поры входят ионы лития, вытесняя из них растворитель.

На минусе (аноде) надо поместить восстановитель – литий, так как щелочные металлы самые сильные восстановители, имеют наибольший отрицательный потенциал – -3 В. Для безопасной работы литий на минусе еще дополнительно разбавляют графитом C . При разряде литий окисляется до иона Li^+ , сквозь тонкую пористую мембрану входит внутрь цеолитоподобных кристаллов CoO_2 , образуя $LiCoO_2$. Объем, ранее занятый литием, заполняется вытесненным из пор CoO_2 растворителем. Растворитель используется апротонный, не способный реагировать с литием, но способный сольватировать его ион (обычно

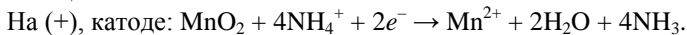
тетрагидрофуран или пропиленкарбонат с минимальными добавками некоторых солей для электропроводности). Но так как электроды стоят вплотную друг к другу, потери на преодоление сопротивления электролита минимальны.

Некоторое применение находят одноразовые не перезаряжаемые литиевые гальванические элементы. В них вместо CoO_2 используется легкодоступный MnO_2 , который не имеет такой идеальной для аккумулятора вышеописанной структуры. Поэтому он имеет значительно меньшие рабочие токи и не способен перезаряжаться.

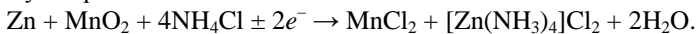
Литиевый аккумулятор хорошо заряжается при температурах 15–50 °С. Разряжаться он может в диапазоне температур –10...+70 °С. При работе при другой температуре он быстро выходит из строя. Поэтому в качестве стартерного автомобильного аккумулятора используется свинцовый аккумулятор. По емкости на единицу массы он приблизительно в 10 раз ниже литиевого, в основном из-за больших эквивалентных масс соединений свинца.

Строение распространенной «пальчиковой солевой» батарейки: «минус» и он же корпус – цинковый стаканчик. Внутри бумажный мешочек, заполненный окислителем MnO_2 с добавкой графита С для электропроводности, и графитовым стержнем положительного вывода для подвода электронов из внешней цепи к окислителю. Все это пропитано раствором NH_4Cl . Сверху залито смолой.

Реакции в свежем элементе:



Суммарно:



По мере исчерпания NH_4Cl (он в недостатке) начинают получаться еще и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Напряжение при этом понижается от 1,6 до 1,2 В.

Щелочная батарейка при тех же основных веществах имеет в качестве электролита KOH и не протекающий при полном разряде внешний корпус из тонкой нержавеющей стали. Цинковый стаканчик при работе разрушается, и солевые батарейки после разряда надо поскорее изъять из устройства.

В технике существует множество других аккумуляторов со своими преимуществами и недостатками. Все они построены на вышеописанных принципах.

Лекция 14. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

- 14.1. Характеристики и сущность коррозионных процессов.
- 14.2. Классификация коррозионных процессов.
- 14.3. Количественная оценка коррозии.
- 14.4. Методы защиты от коррозии.

14.1. Характеристики и сущность коррозионных процессов

Термин коррозия происходит от латинского слова «*corrodere*», что означает разъедать, разрушать. **Коррозия** – это самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под химическим воздействием окружающей среды. **Коррозия металлов** – это разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды, при котором металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.

Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла и компонентов окружающей (коррозионной) среды. Мерой термодинамической неустойчивости является свободная энергия, освобождаемая при взаимодействии металла с этими компонентами. Но свободная энергия сама по себе еще не определяет скорость коррозионного процесса, т. е. величину, наиболее важную для оценки коррозионной стойкости металла. В ряде случаев адсорбционные или фазовые слои (пленки), возникающие на поверхности металла в результате начавшегося коррозионного процесса, образуют настолько плотный и непроницаемый барьер, что коррозия прекращается или очень сильно тормозится. Поэтому в условиях эксплуатации металл, обладающий большим сродством к кислороду, может оказаться не менее, а более стойким (так, свободная энергия образования оксидов хрома и алюминия выше, чем у железа, и по стойкости они часто превосходят железо).

Среду, в которой металл подвергается коррозии (коррозирует), называют коррозионной или *агрессивной средой*. По степени воздействия на металлы коррозионные среды целесообразно разделить:

- на *неагрессивные*;
- *слабоагрессивные*;
- *среднеагрессивные*;
- *сильноагрессивные*.

Для определения степени агрессивности среды при атмосферной коррозии необходимо учитывать условия эксплуатации металлических конструкций зданий и сооружений. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям внутри отапливаемых и неотапливаемых зданий, зданий без стен и постоянно аэрируемых зданий определяется возможностью конденсации влаги, а также температурно-влажностным режимом и концентрацией газов и пыли внутри здания. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям на открытом воздухе, не защищенным от непосредственного попадания атмосферных осадков, определяется климатической зоной и концентрацией газов и пыли в воздухе. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям, которые представлены в табл. 14.1.

Таблица 14.1. Классификация степени агрессивности сред

| Относительная влажность внутри помещений и характеристика климатической зоны | Степень агрессивности среды в зависимости от условий эксплуатации конструкций | | |
|---|--|--|---|
| | на открытом воздухе | внутри зданий | |
| | | в условиях периодической конденсации влаги | без конденсации влаги |
| 60 % – сухая | Слабая Слабая Средняя Сильная | Неагрессивная Слабая Средняя Средняя | Неагрессивная Неагрессивная Слабая Средняя |
| 61–75 % – нормальная | Слабая Средняя Средняя Сильная | Слабая Средняя Средняя Сильная | Неагрессивная Неагрессивная Слабая Средняя |
| Более 75 % – влажная | Средняя Средняя Сильная Сильная | Слабая Средняя Сильная Сильная | Слабая Средняя Средняя Средняя |

Таким образом, защита металлических конструкций от коррозии определяется агрессивностью условий их эксплуатации. Наиболее надежными защитными системами металлических конструкций являются алюминиевые и цинковые покрытия.

Скорость коррозии металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях определяется комплексным воздействием ряда факторов:

- наличием на поверхности фазовых и адсорбционных пленок влаги;
- загрязненностью воздуха коррозионно-агрессивными веществами;
- изменением температуры воздуха и металла;
- образованием продуктов коррозии и т. д.

Оценка и расчет скорости коррозии должны основываться на учете продолжительности и материальном коррозионном эффекте действия на металл наиболее агрессивных факторов.

В зависимости от факторов, влияющих на скорость коррозии, учитывают условия эксплуатации металлов, подвергаемых атмосферной коррозии:

- закрытые помещения с внутренними источниками тепла и влаги;
- закрытые помещения без внутренних источников тепла и влаги;
- открытая атмосфера.

14.2. Классификация коррозионных процессов

Большинство металлов (кроме золота, серебра, платины, меди) встречаются в природе в ионном состоянии: оксиды, сульфиды, карбонаты и т. д. и называются обычно рудами. Ионное состояние более выгодно, оно характеризуется меньшей внутренней энергией. Это заметно при получении металлов из руд и их коррозии. Поглощенная энергия при восстановлении металла из соединений свидетельствует о том, что свободный металл обладает более высокой энергией, чем металлическое соединение. Это приводит к тому, что металл, находящийся в контакте с коррозионно-активной средой стремится перейти в энергетически выгодное состояние с меньшим запасом энергии. Первопричиной коррозии металла является термодинамическая неустойчивость металлов в заданной среде.

Любой коррозионный процесс является многостадийным:

- подвод коррозионной среды или отдельных ее компонентов к поверхности металла;

- взаимодействие среды с металлом;
- полный или частичный отвод продуктов от поверхности металла.

Коррозионные процессы классифицируют:

- а) по виду (геометрическому характеру) коррозионных разрушений на поверхности или в объеме металла;

б) по механизму реакций взаимодействия металла со средой (химическая и электрохимическая коррозия);

в) по типу коррозионной среды;

г) по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

По виду (геометрическому характеру) разрушений коррозия бывает сплошной и местной. При равномерном распределении коррозионных разрушений по всей поверхности металла коррозию называют *равномерной*, или *сплошной*. Она не представляет собой опасности для конструкций и аппаратов, особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Последствия ее могут быть сравнительно легко учтены. Сплошную коррозию делят на равномерную и неравномерную в зависимости от того, одинакова ли глубина коррозионного разрушения на разных участках. Если же значительная часть поверхности металла свободна от коррозии и последняя сосредоточена на отдельных участках, то ее называют *местной*. Она гораздо опаснее, хотя потери металла могут быть и небольшими. Опасность ее состоит в том, что, снижая прочность отдельных участков, она резко уменьшает надежность конструкций, сооружений, аппаратов. Местной коррозии благоприятствуют морская вода, растворы солей, в частности галогенидных: хлорид натрия, кальция, магния. Особенно большие неприятности связаны с хлоридом натрия, который разбрасывают в зимнее время на дорогах и тротуарах для удаления снега и льда. В присутствии солей они плавятся, и образующиеся растворы стекают в канализационные трубы. Соли являются активаторами коррозии и приводят к ускоренному разрушению металлов, в частности транспортных средств и подземных коммуникаций.

При местной коррозии поражения локальны и оставляют практически незатронутой значительную (иногда подавляющую) часть поверхности. В зависимости от степени локализации различают коррозионные пятна, язвы и точки (питтинг). Точечные поражения могут дать начало подповерхностной коррозии, распространяющейся в стороны под очень тонким (например, наклепанным) слоем металла, который затем вздувается пузырями или шелушится. Наиболее опасными видами местной коррозии являются межкристаллитная (интеркристаллитная), которая, не разрушая зерен металла, продвигается вглубь по их менее стойким границам, и транскристаллитная, рассекающая металл трещиной прямо через зерна. Почти не оставляя видимых следов на поверхности, эти поражения могут приводить к полной потере проч-

ности и разрушению детали или конструкции. Близка к ним по характеру ножевая коррозия, словно ножом разрезающая металл вдоль сварного шва при эксплуатации некоторых сплавов в особо агрессивных растворах. Иногда специально выделяют поверхностную нитевидную коррозию, развивающуюся, например, под неметаллическими покрытиями, и послойную коррозию, идущую преимущественно в направлении пластической деформации. Специфична избирательная коррозия, при которой в сплаве могут избирательно растворяться даже отдельные компоненты твердых растворов (например, обесцинкование латуней). Коррозионное растрескивание возникает при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений. В металле появляются трещины транскристаллитного характера, которые часто приводят к полному разрушению изделий.

По механизму коррозионного процесса различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую. Строго отделить один вид от другого трудно, а иногда и невозможно.

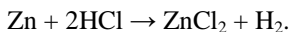
Под *химической коррозией* подразумевают взаимодействие металлической поверхности с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических (электродных) процессов на границе фаз. Она основана на реакции между металлом и агрессивным реагентом. Этот вид коррозии протекает в основном равномерно по всей поверхности металла. В связи с этим химическая коррозия менее опасна, чем электрохимическая.

Примером химической коррозии служат ржавление железа и покрытие патиной бронзы. В промышленном производстве металлы нередко нагреваются до высоких температур. В таких условиях химическая коррозия ускоряется. Многие знают, что на прокатке раскаленных кусков металла образуется окалина. Это типичный продукт химической коррозии. Установлено, что коррозии железа способствует наличие в нем серы. Античные предметы, изготовленные из железа, устойчивы к коррозии именно благодаря низкому содержанию в этом железе серы. Сера в железе обычно содержится в виде сульфидов FeS и др. В процессе коррозии сульфиды разлагаются с выделением сероводорода H₂S, который является катализатором коррозии железа.

Механизм химической коррозии сводится к реактивной диффузии атомов или ионов металла сквозь постепенно утолщающуюся пленку продуктов коррозии (например, окислы) и встречной диффузии атомов или ионов кислорода. По современным воззрениям этот процесс имеет ионно-электронный механизм, аналогичный процессам электро-

проводности в ионных кристаллах. Особенно разнообразные процессы химической коррозии встречаются в различных производствах. В атмосфере водорода, метана и других углеводородов, оксида углерода(II), сероводорода, хлора, в среде кислот, а также в расплавах солей и других веществ протекают специфические реакции с вовлечением материала аппаратов и агрегатов, в которых осуществляется химический процесс. Задача специалистов при конструировании реактора – подобрать металл или сплав, который был бы наиболее устойчив к компонентам химического процесса. Практически наиболее важным видом химической коррозии является взаимодействие металла при высоких температурах с кислородом и другими газообразными активными средами (H₂S, SO₂, галогены, водяные пары, CO). Подобные процессы химической коррозии металлов при повышенных температурах носят также название *газовой коррозии*. Многие ответственные детали инженерных конструкций сильно разрушаются от газовой коррозии (лопатки газовых турбин, сопла ракетных двигателей, элементы электронагревателей, колосники, арматура печей). Большие потери от газовой коррозии (угар металла) несет металлургическая промышленность. Стойкость против газовой коррозии повышается при введении в состав сплава различных добавок (хрома, алюминия, кремния). Добавки алюминия, бериллия и магния к меди повышают ее сопротивление газовой коррозии в окислительных средах. Для защиты железных и стальных изделий от газовой коррозии поверхность изделия покрывают алюминием (алитирование).

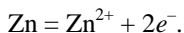
Под *электрохимической коррозией* подразумевают процесс взаимодействия металлов с электролитами в виде водных растворов, реже с неводными электролитами, например, с некоторыми органическими электропроводными соединениями или безводными расплавами солей при повышенных температурах. Сложность этого процесса заключается в том, что на одной и той же поверхности происходят одновременно два процесса, противоположные по своему химическому смыслу: окисление металла и восстановление окислителя. Оба процесса должны протекать сопряженно, чтобы сохранялось равенство числа электронов, отдаваемых металлом и присоединяющихся к окислителю в единицу времени. Только в этом случае может наступить стационарное состояние. По такому принципу протекают, например, взаимодействие металла с кислотами:



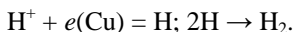
Электрохимическая коррозия часто связана с наличием в металле случайных примесей или специально введенных легирующих добавок.

Многие химики в свое время были озадачены тем, что иногда реакция $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ не протекает. Было выяснено, что в такой ситуации в раствор нужно добавить немного сульфата меди(II) (медного купороса). В этом случае на поверхности цинка выделится медь $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ и водород начнет бурно выделяться. При объяснении данного явления в 1830 г. швейцарским химиком А. Де ла Ривом была создана первая электрохимическая теория коррозии.

В 1800 г., вскоре после открытия итальянцем Л. Гальвани электрохимического явления, его соотечественник А. Вольта сконструировал источник электрического тока – гальванический элемент, что открыло человечеству эру электричества. В одном из вариантов источник состоял из чередующихся медных и цинковых дисков, разделенных пористым материалом и пропитанных раствором соли. В зависимости от числа дисков получается ток различной силы. При осаждении на поверхности цинка металлической меди получается короткозамкнутый элемент. В нём цинк является анодом, а медь – катодом. Поскольку медь находится в контакте с цинком и оба эти металла окружены раствором электролита, гальванический элемент является «включенным». Цинк в виде иона Zn^{2+} переходит в раствор серной кислоты, а оставшиеся от каждого атома два электрона перетекают на более электроположительный металл – медь:



К медному аноду подходят ионы водорода, принимают электроны и превращаются в атомы водорода, а затем и в молекулы водорода:



Таким образом, потоки движения ионов разделены и при избытке кислоты процесс протекает до тех пор, пока не растворится весь цинк.

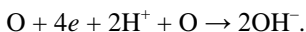
Сущность первой электрохимической теории состояла в том, что примеси в металлах создают микрогальванические элементы, в которых происходит перетекание электронов от анодных участков к катодным. Поскольку катодный и анодный процессы разделены на поверхности, то разделены и противоположные потоки ионов, атомов и молекул. Разделенные потоки не мешают друг другу, и по этой причине процесс коррозии протекает быстрее, чем в случае микрогальванических элементов.

Процессы электрохимической коррозии протекают по законам электрохимической кинетики, когда общая реакция взаимодействия может быть разделена на следующие, в значительной степени самостоятельные, электродные процессы:

- *анодный процесс* – это переход металла в раствор в виде ионов (в водных растворах, обычно гидратированных) с оставлением эквивалентного количества электронов в металле;

- *катодный процесс* – это ассимиляция появившихся в металле избыточных электронов деполяризаторами.

Различают коррозию с водородной, кислородной или окислительной деполяризацией. При наличии в растворе газообразного кислорода и невозможностью протекания процесса коррозии с водородной деполяризацией основную роль деполяризатора выполняет кислород. Коррозионные процессы, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами коррозии металлов с *кислородной деполяризацией*. Это наиболее распространенный тип коррозии металла в воде, в нейтральных и даже в слабокислых солевых растворах, морской воде, земле, атмосфере воздуха. Общая схема кислородной деполяризации сводится к восстановлению молекулярного кислорода до иона гидроксида:



Коррозия металла с кислородной деполяризацией в большинстве случаев происходит в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление кислорода в которой равно 0,21 атм.

Каждый процесс с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии:

- растворение кислорода в электролите;
- транспортировка растворенного кислорода в растворе электролита;
- перенос кислорода в результате движения электролита;
- перенос кислорода в диффузионном слое электролита или в пленке продуктов коррозии металла к катодным участкам поверхности;
- ионизация кислорода.

В реальных условиях коррозии металла наиболее затрудненными стадиями процесса являются:

- реакция ионизации кислорода на катоде. Возникающую при этом поляризацию называют перенапряжением кислорода. Говорят, что процесс идет с кинетическим контролем;

• диффузия кислорода к катоду, либо перенапряжение диффузии. В этом случае говорят, что процесс идет с диффузионным контролем.

Возможны случаи, когда обе стадии – ионизация кислорода и диффузия кислорода оказывают влияние на процесс. Тогда говорят о кинетически-диффузионном контроле.

В настоящее время теории электрохимической коррозии выглядят гораздо более совершенными. Они основаны на многочисленных экспериментальных фактах и выражены в математической форме. Различают следующие *типы электрохимической коррозии*, имеющие наиболее важное практическое значение.

1. *Коррозия в электролитах.*

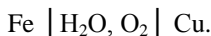
К этому типу относят коррозию в природных водах (морской и пресной), а также различные виды коррозии в жидких средах.

Электрохимическая коррозия протекает по двум различным механизмам и подразделяется на два типа: гальванокоррозию и электрокоррозию.

На практике часто имеют дело с контактом двух различных металлов. При наличии электролита в месте контакта самопроизвольно возникает коррозионный гальванический элемент. При гальванокоррозии различают атмосферную коррозию (коррозию металла в нейтральной среде в присутствии кислорода) и коррозию в кислой среде (как в присутствии, так и в отсутствии кислорода).

Рассмотрим, например, коррозию железа, контактирующего с медью, в различных условиях.

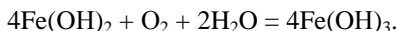
Атмосферная коррозия. Схема возникающего при этом коррозионного элемента следующая:



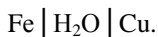
В таком элементе Fe – анод, а Cu – катод, так как $\varphi_{\text{Fe}^{0}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$. На аноде протекает процесс $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$, а на катоде – $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{OH}^-$ (кислородная деполяризация).

Суммарная реакция: $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Продуктом коррозии является $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который окисляется кислородом воздуха до $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Коррозия в нейтральной среде. Схема коррозионного элемента:



Процесс на аноде: $\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{2+}$.

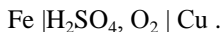
Процесс на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (водородная деполяризация).

Суммарная реакция: $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$.

Продуктом коррозии, как и в первом случае, является $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который по вышеуказанной реакции, превращается в $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Коррозия в растворе серной кислоты с растворенным кислородом.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает тот же процесс ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$), а на катоде – $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$.

Суммарная реакция: $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Продуктом коррозии является соль FeSO_4 .

Коррозия в растворе хлороводородной кислоты. Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$, на катоде – $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$.

Суммарная реакция: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$.

Продуктом коррозии является соль FeCl_2 .

2. Почвенная (грунтовая, подземная) коррозия.

При этом типе электрохимической коррозии происходит воздействие на металл грунта, который в коррозионном отношении должен рассматриваться как своеобразный электролит. Характерной особенностью подземной электрохимической коррозии является большое различие в скорости доставки кислорода (основной деполяризатор) к поверхности подземных конструкций в разных почвах (в десятки тысяч раз). Значительную роль при коррозии в почве играет образование и функционирование макрокоррозионных пар вследствие неравномерной аэрации отдельных участков конструкции, а также наличие в земле блуждающих токов. В ряде случаев на скорость электрохимической коррозии в подземных условиях оказывает существенное влияние также развитие биологических процессов в почве.

3. Атмосферная коррозия – это коррозия металлов в условиях атмосферы, а также любого влажного газа; наблюдается под конденсационными видимыми слоями влаги на поверхности металла (*мокрая атмосферная коррозия*) или под тончайшими невидимыми адсорбционными слоями влаги (*влажная атмосферная коррозия*). Особенностью атмосферной коррозии является сильная зависимость ее скорости

и механизма от толщины слоя влаги на поверхности металла или степени увлажнения образовавшихся продуктов коррозии.

4. **Коррозия в условиях механического воздействия.** Этому типу разрушения подвергаются многочисленные инженерные сооружения, работающие как в жидких электролитах, так и в атмосферных и подземных условиях.

Наиболее типичными видами подобного разрушения являются:

- коррозионное растрескивание: при этом характерно образование трещин, которые могут распространяться не только межкристалльно, но также и транскристалльно. Примером подобного разрушения является щелочная хрупкость котлов, сезонное растрескивание латуней, а также растрескивание некоторых конструкционных высокопрочных сплавов;

- коррозионная усталость, вызываемая воздействием коррозионной среды и знакопеременных или пульсирующих механических напряжений. Этот вид разрушения также характеризуется образованием меж- и транскристаллитных трещин. Разрушения металлов от коррозионной усталости встречаются при эксплуатации различных инженерных конструкций (валов гребных винтов, рессор автомобилей, канатов, штанг глубинных насосов, охлаждаемых валков прокатных станков и др.);

- коррозионная кавитация, являющаяся обычно следствием энергичного механического воздействия коррозионной среды на поверхность металла. Подобное коррозионно-механическое воздействие может приводить к весьма сильным местным разрушениям металлических конструкций (например, для гребных винтов морских судов). Механизм разрушения от коррозионной кавитации близок к разрушению от поверхностной коррозионной усталости;

- коррозионная эрозия, вызываемая механическим истирающим воздействием другого твердого тела при наличии коррозионной среды или непосредственным истирающим действием самой коррозионной среды. Это явление иногда называют также коррозионным истиранием или фреттинг-коррозией.

По типу коррозионной среды.

В зависимости от характера среды различают:

- а) кислотную;
- б) щелочную;
- в) солевую;
- г) морскую коррозию.

По условиям воздействия жидкой среды на металл этот тип коррозии также характеризуется:

- как коррозия при полном погружении;
- при неполном погружении;
- при переменном погружении.

Каждый из этих подтипов имеет свои характерные особенности.

Некоторые коррозионные среды и вызываемые ими разрушения столь характерны, что по названию этих сред классифицируют и протекающие в них коррозионные процессы. Так, выделяют газовую коррозию, т. е. химическую коррозию под действием горячих газов (при температуре много выше точки росы). Характерны некоторые случаи электрохимической коррозии (преимущественно с катодным восстановлением кислорода) в природных средах: атмосферная – в чистом или загрязненном воздухе при влажности, достаточной для образования на поверхности металла пленки электролита (особенно в присутствии агрессивных газов, например CO_2 , Cl_2 , или аэрозолей кислот, солей и т. п.); морская – под действием морской воды и подземная – в грунтах и почвах.

Коррозия под напряжением развивается в зоне действия растягивающих или изгибающих механических нагрузок, а также остаточных деформаций или термических напряжений и, как правило, приводит к транскристаллитному коррозионному растрескиванию, которому подвержены, например, стальные тросы и пружины в атмосферных условиях, углеродистые и нержавеющие стали в паросиловых установках, высокопрочные титановые сплавы в морской воде и т. д. При знакопеременных нагрузках может проявляться коррозионная усталость, выражающаяся в более или менее резком понижении предела усталости металла в присутствии коррозионной среды.

Утечка электрического тока через границу металла с агрессивной средой вызывает в зависимости от характера и направления утечки дополнительные анодные и катодные реакции, приводящие прямо или косвенно к ускоренному местному или общему разрушению металла – коррозия блуждающим током. Сходные разрушения, локализуемые вблизи контакта, может вызвать соприкосновение в электролите двух разнородных металлов, образующих замкнутый гальванический элемент, – контактная коррозия. В узких зазорах между деталями, а также под отставшим покрытием или наростом, куда проникает электролит, но затруднен доступ кислорода, необходимого для пассивации металла, может развиваться щелевая коррозия, при которой растворение

металла в основном происходит в щели, а катодные реакции частично протекают рядом с ней на открытой поверхности.

Принято выделять также биологическую коррозию, идущую под влиянием продуктов жизнедеятельности бактерий и других организмов, и радиационную коррозию – при воздействии радиоактивного излучения.

14.3. Количественная оценка коррозии

Скорость общей коррозии оценивают по убыли металла с единицы площади K , например в граммах на квадратный метр в час, или по скорости проникновения K , т. е. по одностороннему уменьшению толщины нетронутого металла Π , например в миллиметрах в год. При равномерной коррозии

$$\Pi = 8,75 K / r,$$

где r – плотность металла, г/см³.

При неравномерной и местной коррозии оценивается максимальное проникновение. По ГОСТ 13819-68 установлена 10-балльная шкала общей коррозионной стойкости (табл. 14.2). В особых случаях коррозия может оцениваться и по другим показателям (потеря механической прочности и пластичности, рост электрического сопротивления, уменьшение отражательной способности и т. д.), которые выбираются в соответствии с видом коррозии и назначением изделия или конструкции.

Таблица 14.2. Классификация металлов по коррозионной стойкости (ГОСТ 13819-68) (10-балльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов)

| № п/п | Группа стойкости | Скорость коррозии, мм/год | Балл |
|-------|--------------------|---------------------------|------|
| 1 | Совершенно стойкие | Менее 0,001 | 1 |
| 2 | Весьма стойкие | от 0,001 до 0,005 | 2 |
| 3 | Стойкие | от 0,005 до 0,01 | 3 |
| | | от 0,01 до 0,05 | 4 |
| | | от 0,05 до 0,1 | 5 |
| 4 | Пониженно-стойкие | от 0,1 до 0,5 | 6 |
| | | от 0,5 до 1,0 | 7 |
| 5 | Малостойкие | от 1,0 до 5,0 | 8 |
| | | от 5,0 до 10,0 | 9 |
| 6 | Нестойкие | Свыше 10,0 | 10 |

При подборе материалов, стойких к воздействию различных агрессивных сред в тех или иных конкретных условиях, используют справочные таблицы коррозионной и химической стойкости материалов или проводят лабораторные и натурные (непосредственно на месте и в условиях будущего применения) коррозионные испытания образцов, а также целых полупромышленных узлов и аппаратов.

Для оценки скорости коррозии используют и другие показатели.

Весовой показатель K_m , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$:

$$K_m = \frac{\Delta m}{tS},$$

где Δm – масса металла, разрушенного за время коррозии, г;

t – время коррозии, ч;

S – поверхность корродирующего металла, м^2 .

Объемный показатель коррозии K_v , $\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$:

$$K_v = \frac{V_{\Gamma}}{tS},$$

где V_{Γ} – объем поглощенного или выделившегося с поверхности металла газа за время коррозии, см^3 .

Весовой показатель коррозии связан с объемным показателем коррозии ($\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) уравнением

$$K_v = \frac{K_m V_{\text{экв (газа)}}}{M_{\text{экв (Me)}}},$$

где $V_{\text{экв (газа)}}$ – объем эквивалента поглощенного или выделившегося газа, $\text{см}^3/\text{моль}$;

$M_{\text{экв (Me)}}$ – молярная масса эквивалента металла;

Токовый показатель коррозии $i_{\text{кор}}$, мА/м^2 :

$$i_{\text{(кор)}} = \frac{K_m FB \cdot 1000}{M_{\text{(Me)}}},$$

где B – валентность корродирующего металла;

F – постоянная Фарадея, равная 26,8 (А · ч)/моль;

$M_{(Me)}$ – молярная масса атомов металла, г/моль.

Глубинный показатель коррозии Π , мм/год:

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho},$$

где ρ – плотность корродирующего металла, г/см³.

Во всех случаях отрицательный весовой показатель необходимо брать в граммах на метр в час.

14.4. Методы защиты от коррозии

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и прежде всего легкоплавким оловом. В трудах древнегреческого историка Геродота (V в. до н. э.) уже имеется упоминание о применении олова для защиты железа от коррозии. Задачей химиков было и остается выяснение сущности явлений коррозии, разработка мер, препятствующих или замедляющих ее протекание. Коррозия металлов осуществляется в соответствии с законами природы и поэтому ее нельзя полностью устранить, а можно лишь замедлить.

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяют различные методы защиты. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае. Современная защита металлов от коррозии базируется на следующих методах: повышение химического сопротивления конструкционных материалов, изоляция поверхности металла от агрессивной среды, понижение агрессивности производственной среды, снижение коррозии наложением внешнего тока (электрохимическая защита). Эти методы можно разделить на две группы. Первые два метода обычно реализуются до начала производственной эксплуатации металлоизделия (выбор конструкционных материалов и их сочетаний еще на стадии проектирования и изготовления изделия, нанесение на него гальванических и иных защитных покрытий). Последние два метода, напротив, могут быть осуществлены только в ходе эксплуатации металлоизделия (пропускание тока для достижения защитного потенциала, введение в технологическую среду специальных добавок-ингибиторов) и не связаны с какой-либо предварительной обработкой до начала использования. При применении первых двух методов не могут быть изменены состав сталей и природа защитных покрытий данного металлоизделия

при непрерывной его работе в условиях меняющейся агрессивности среды. Вторая группа методов позволяет при необходимости создавать новые режимы защиты, обеспечивающие наименьшую коррозию изделия при изменении условий их эксплуатации. Например, на разных участках трубопровода в зависимости от агрессивности почвы можно поддерживать различные плотности катодного тока или для разных сортов нефти, прокачиваемой через трубы данного состава, использовать разные ингибиторы.

Различают следующие методы защиты металлов от коррозии:

- электрохимическая защита;
- легирование;
- защитные пленки;
- грунтовки и фосфатирование;
- силикатные покрытия;
- цементные покрытия;
- покрытия металлами;
- ингибиторы.

Электрохимическая защита

Электрохимическая защита основана на том, что, сдвигая потенциал металла пропусканьем внешнего тока, можно изменять скорость его коррозии. При пропусканьи через корродирующий металл внешнего катодного тока потенциал его сдвигается в отрицательную сторону и принимает новое значение. Скорость коррозии металла определяется соответствующим током на прямой ионизации металла при этом новом значении потенциала. Причем часть этого тока идет на подавление анодной реакции ионизации металла (т. е. его коррозии), а другая часть – на ускорение катодного процесса. Увеличение внешнего катодного тока до определенной величины, обеспечивающей достижение равновесного потенциала корродирующего металла, полностью подавляет коррозионный процесс. В кислой среде основная часть пропускаемого внешнего тока идет на ускорение выделения водорода. Для кислых сред такой метод защиты малоэффективен и даже несколько рискован, так как, во-первых, значительная часть тока уходит не на подавление коррозии, а на выделение водорода, а во-вторых, интенсивное выделение водорода на поверхности металла может привести к его наводороживанию (растворению водорода в металле) и как следствие этого – ухудшению его механических свойств, отслаиванию защитных покрытий и т. д. Однако для наиболее распространенного вида корро-

зии металлов с кислородной деполяризацией в условиях ограниченного доступа кислорода наложение внешнего катодного тока эффективно для предотвращения коррозии. Этот способ также эффективен при коррозии металлов, когда отсутствует поляризация анодных участков.

Катодная защита. Электрохимическая защита, основанная на наложении катодного тока, носит название катодной. Ее реализуют в производственных условиях в двух вариантах. В первом необходимый сдвиг потенциала обеспечивают подключением защищаемого изделия в качестве катода к внешнему источнику тока. В качестве анода используют вспомогательные инертные электроды. Так защищают буровые платформы, сварные металлические основания, подземные трубопроводы. Катодную защиту эффективно используют для подавления не только общей коррозии, но и ее различных видов, например для предотвращения питтинговой коррозии нержавеющей стали и алюминия, коррозионного растрескивания под напряжением латуней магния, межкристаллитной коррозии нержавеющей стали. Другой вариант этого вида защиты – протекторная или гальваническая катодная защита. В этом случае катодная поляризация металлоизделия достигается за счет контакта его с более электроотрицательным металлом. Последний в паре с защищенным металлом выступает в роли анода. Его электрохимическое растворение обеспечивает протекание катодного тока через защищаемый металл. Сам же анод (обычно это магний, цинк, алюминий и их сплавы) постепенно полностью разрушается. Этот вид защиты используют для сравнительно небольших конструкций или дополнительно покрытых изоляцией металлообъектов (например, трубопроводы) с низким потреблением тока. Указанная защита эффективна. С помощью одного магниевого анода защищают до 8 км трубопровода с покрытием, без него – всего 30 м. Протекторная защита широко распространена, например в США на производство протекторов ежегодно расходуют около 11,5 млн. кг алюминия.

Анодная защита. Сдвиг потенциала коррозионной системы в положительную сторону до значения потенциала металла, так же как и в случае наложения катодного тока, приводит к снижению скорости коррозии. Это требует наложения внешнего анодного тока, часть которого идет на подавление катодной реакции, а другая часть – на ускорение реакции ионизации металла. Хотя скорость коррозии и уменьшается, общая скорость растворения металла возрастает. По этим причинам нельзя использовать наложение анодного тока для защиты от коррозии активно растворяющихся металлов.

Однако многие металлы, прежде всего с незавершенными d -электронными слоями, при смещении потенциала от величины $E_{\text{кор}}$

до E^{+n} переходят в пассивное состояние, которому отвечает резкое торможение реакции ионизации. При этом ток растворения металла падает в десятки раз. Плотность внешнего анодного тока, который необходим для перевода металла в пассивное состояние, обычно довольно велика. Когда же металл перешел в пассивное состояние, его поддержание требует дальнейшего наложения внешнего тока, незначительного по величине, что делает анодную защиту высокоэффективным методом борьбы с коррозией металлов. Например, для начала пассивации нержавеющей стали в 66%-ном растворе H_2SO_4 при комнатной температуре ($t = 24\text{ }^\circ C$) необходим анодный ток плотностью $I = 6\text{ A/m}^2$, а для дальнейшего поддержания пассивного состояния – всего 10^{-3} A/m^2 . Токи анодной защиты обычно много меньше, чем соответствующие токи катодной защиты.

Необходимо подчеркнуть, что анодная защита применима для борьбы с коррозией только легко пассивирующихся металлов при анодной поляризации (Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr) и неприменима для таких металлов, как Zn, Cu, Cd, Ag. Очень важно, чтобы в растворе не было веществ-депассиваторов в количествах, способных вывести металл из пассивного состояния, например ионов Cl^- , S^{2-} . Вывод металла из пассивного состояния и дальнейшее его растворение при ранее заданном потенциале анодной защиты приведут к резкому возрастанию скорости ионизации металла и к быстрому выходу из строя анодно-поляризованного оборудования.

Электродренаж. К электрохимическим методам борьбы с коррозией можно отнести и защиту от разрушения конструкций блуждающими токами – электродренаж. Блуждающие токи возникают вследствие утечки из электрических цепей части тока в почву или водные растворы, где они попадают на металлические конструкции. В местах выхода тока из этих конструкций вновь в почву или воду возникает анодное растворение металла или, как принято обычно говорить, коррозия под действием блуждающих токов. Такие зоны разрушения металлов под действием блуждающих токов особенно часто наблюдаются в районах наземного электрического транспорта (трамвайные линии, железнодорожный транспорт на электрической тяге). Одним из способов устранения такой коррозии является соединение металлическим проводником участка A' конструкции A , с которого стекает блуждающий ток, с рельсом B . При большом расстоянии между A' и B , когда электродренаж трудно реализовать, то рядом с A закапывают дополнительный чугунный анод C , который соединяют с A' металлическим проводником. В этом случае под действием блуждающего тока растворяется именно анод C и коррозия основной конструкции в зоне A' будет пол-

ностью прекращена. Блуждающие токи растворяют металл на анодных участках в соответствии с законом Фарадея. Эти токи могут достигать нескольких ампер, что должно приводить к большим коррозионным разрушениям. Например, прохождение анодного тока в течение одного года силой в 1 А вызовет растворение железа – 9,1 кг, цинка – 10,7, свинца – 33,4 кг. При осуществлении электродренажа важно правильно определить анодные зоны А', при ошибочном соединении вместо них катодных зон А" металлическим проводником с В коррозия подземного сооружения резко возрастет на участке А' экономической целесообразностью.

Легирование

Имеется способ уменьшения коррозии металлов, который строго нельзя отнести к защите. Этим способом является получение сплавов, которое называется *легирование*. В настоящее время создано большое число нержавеющей сталей путем присадок к железу никеля, хрома, кобальта и др. Такие стали, действительно, не покрываются ржавчиной, но их поверхностная коррозия имеет место, хотя и с малой скоростью. Оказалось, что при использовании легирующих добавок коррозионная стойкость меняется скачкообразно. Установлено правило, названное правилом Таммана, согласно которому резкое повышение устойчивости к коррозии железа наблюдается при введении легирующей добавки в количестве $\frac{1}{8}$ атомной доли, т. е. один атом легирующей добавки приходится на восемь атомов железа. Считается, что при таком соотношении атомов происходит их упорядоченное расположение в кристаллической решетке твердого раствора, что и затрудняет коррозию.

Защитные пленки

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность *защитных пленок*: лака, краски, эмали, других металлов. Лакокрасочные покрытия наиболее доступны для широкого круга людей. Лаки и краски обладают низкой газо- и паропроницаемостью, водоотталкивающими свойствами, поэтому они препятствуют доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов. Покрытие поверхности металла лакокрасочным слоем не исключает коррозию, а служит для нее лишь преградой, а значит, лишь тормозит процесс коррозии. Именно поэтому важное значение имеет ка-

чество покрытия – толщина слоя, пористость, равномерность, проницаемость, способность набухать в воде, прочность сцепления (адгезия). Качество покрытия зависит от тщательности подготовки поверхности и способа нанесения защитного слоя. Окалина и ржавчина должны быть удалены с поверхности покрываемого металла. В противном случае они будут препятствовать хорошей адгезии покрытия с поверхностью металла. Низкое качество покрытия нередко связано с повышенной пористостью. Часто она возникает в процессе формирования защитного слоя в результате испарения растворителя и удаления продуктов отверждения и деструкции (при старении пленки). Поэтому обычно рекомендуют наносить не один толстый слой, а несколько тонких слоев покрытия. Во многих случаях увеличение толщины покрытия приводит к ослаблению адгезии защитного слоя с металлом. Большой вред наносят воздушные полости, пузыри. Они образуются при низком качестве выполнения операции нанесения покрытия.

Для снижения смачиваемости водой лакокрасочные покрытия иногда, в свою очередь, защищают восковыми составами или кремнийорганическими соединениями. Лаки и краски наиболее эффективны для защиты от атмосферной коррозии. В большинстве случаев они непригодны для защиты подземных сооружений и конструкций, так как трудно предупредить механические повреждения защитных слоев при контакте с грунтом. Опыт показывает, что срок службы лакокрасочных покрытий в этих условиях невелик. Намного практичнее оказалось применять толстослойные покрытия из каменноугольной смолы (битума).

В некоторых случаях пигменты красок выполняют также роль ингибиторов коррозии (об ингибиторах будет сказано далее). К числу таких пигментов относят хроматы стронция, свинца и цинка (SrCrO_4 , PbCrO_4 , ZnCrO_4).

Грунтовки и фосфатирование

Часто под лакокрасочный слой наносят грунтовки. Пигменты, входящие в ее состав, также должны обладать ингибиторными свойствами. Проходя через слой грунтовки, вода растворяет некоторое количество пигмента и становится менее коррозионно активной. Среди пигментов, рекомендуемых для грунтов, наиболее эффективным признан свинцовый сурик Pb_3O_4 .

Вместо грунтовки иногда проводят фосфатирование поверхности металла. Для этого на чистую поверхность кистью или распылителем наносят растворы ортофосфатов железа(III), марганца(II) или цин-

κα(II)

стью, глушители, красители. Эмалирующий материал получают сплавлением исходных компонентов, измельчением в порошок и добавлением 6–10 % глины. Эмалевые покрытия в основном наносят на сталь, а также на чугун, медь, латунь и алюминий. Эмали обладают высокими защитными свойствами, которые обусловлены их непроницаемостью для воды и воздуха (газов) даже при длительном контакте. Их важным качеством является высокая стойкость при повышенных температурах. К основным недостаткам эмалевых покрытий относят чувствительность к механическим и термическим ударам. При длительной эксплуатации на поверхности эмалевых покрытий может появиться сетка трещин, которая обеспечивает доступ влаги и воздуха к металлу, вследствие чего и начинается коррозия.

Цементные покрытия

Для защиты чугунных и стальных водяных труб от коррозии используют цементные покрытия. Поскольку коэффициенты теплового расширения портландцемента и стали близки, то он довольно широко применяется для этих целей. Недостаток портландцементных покрытий тот же, что и эмалевых, – высокая чувствительность к механическим ударам.

Покрытие металлами

Широко распространенным способом защиты металлов от коррозии является покрытие их слоем других металлов. Покрывающие металлы сами корродируют с малой скоростью, так как покрываются оксидной пленкой. Покрывающий слой наносят различными методами:

- горячее покрытие – кратковременное погружение в ванну с расплавленным металлом;
- гальваническое покрытие – электроосаждение из водных растворов электролитов;
- металлизация – напыление;
- диффузионное покрытие – обработка порошками при повышенной температуре в специальном барабане.

Имеются и другие методы нанесения металлических покрытий. Например, разновидностью диффузионного способа является погружение изделий в расплав хлорида кальция, в котором растворены наносимые металлы.

В производстве широко используют химическое нанесение металлических покрытий на изделия. Процесс химического металлизации является каталитическим или автокаталитическим, а катализатором является поверхность изделия. Используемый раствор содержит соединение наносимого металла и восстановитель. Поскольку катализатором является поверхность изделия, выделение металла происходит именно на ней, а не в объеме раствора. В настоящее время разработаны методы химического покрытия металлических изделий никелем, кобальтом, железом, палладием, платиной, медью, золотом, серебром, родием, рутением и некоторыми сплавами на основе этих металлов. В качестве восстановителей используют гипофосфит и боргидрид натрия, формальдегид, гидразин. Естественно, что химическим никелированием можно наносить защитное покрытие не на любой металл.

Газотермическое напыление представляет собой перенос расплавленных частиц материала на обрабатываемую поверхность газового напыления или плазменным потоком. Покрытия, образованные таким методом, отличаются термо- и износостойкостью, хорошими антикоррозионными, антифрикционными и противозадирными свойствами, электроизоляционной или электропроводной способностью. В качестве напыляемого материала выступают проволоки, шнуры, порошки из металлов, керамики и металлокерамики.

Плакирование представляет собой нанесение металла термомеханическим способом: путем пластичной деформации и сильного сжатия. Чаще всего таким образом создают защитные, контактные или декоративные покрытия на деталях из стали, алюминия, меди и их сплавов. Плакирование осуществляют в процессе горячей прокатки, прессования, экструзии, штамповки или сваривания взрывом.

Металлические покрытия делят на две группы:

- коррозионностойкие;
- протекторные.

Например, для покрытия сплавов на основе железа в первую группу входят никель, серебро, медь, свинец, хром. Они более электроположительны по отношению к железу, т. е. в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее железа. Во вторую группу входят цинк, кадмий, алюминий. Они более электроотрицательны по отношению к железу.

В повседневной жизни человек чаще всего встречается с покрытиями железа цинком и оловом. Листовое железо, покрытое цинком, называют оцинкованным железом, а покрытое оловом – белой жстью.

Первое в больших количествах идет на кровли домов, а второе – на изготовление консервных банок. Впервые способ хранения пищевых продуктов в жестяных банках предложил повар Н. Ф. Аппер в 1810 г. И то, и другое железо получают главным образом протягиванием листа железа через расплав соответствующего металла.

Металлические покрытия защищают железо от коррозии при сохранении сплошности. При нарушении же покрывающего слоя коррозия изделия протекает даже более интенсивно, чем без покрытия. Это объясняется работой гальванического элемента железо – металл. Трещины и царапины заполняются влагой, в результате чего образуются растворы, ионные процессы в которых облегчают протекание электрохимического процесса (коррозии).

Ингибиторы

Другим важнейшим, широко практикуемым методом защиты от коррозии является введение в агрессивную среду специально подобранных соединений – ингибиторов. *Ингибиторы коррозии* – это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия. Метод ингибирования, как правило, отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима, обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования.

Защита от коррозии с помощью ингибиторов нашла широкое применение во многих отраслях современного промышленного производства и сельского хозяйства: при транспортировании газа и нефти по трубопроводам, для сохранения металлоизделия в межоперационный период, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в водно-солевых, кислотных, щелочных, водно-органических и органических средах, в пресной, морской воде, при коррозии в атмосферных условиях и почве. Введение ингибиторов в агрессивную среду вызывает изменение поверхности корродирующего металла, а также влияет на кинетику частных электродных реакций, определяющих процесс его саморастворения. Механизм ингибирующего действия определяется несколькими факторами: природой металла, строением ингибитора, составом агрессивной среды, условиями протекания коррозии (температура и гидродинамическое состояние среды). По механизму действия ингибиторы подразделяют на адсорбционные и пассивационные.

Ингибиторы имеют свойство создавать на поверхности металла очень тонкую пленку, защищающую металл от коррозии.

Ингибиторы, в соответствии с теорией Х. Фишера, можно сгруппировать следующим образом.

1. Экранирующие, т. е. покрывающие поверхность металла тонкой пленкой. Пленка образуется в результате поверхностной адсорбции. При воздействии физических ингибиторов химических реакций не происходит.

2. Пассиваторы – это большая группа ингибиторов, вызывающих формирование на поверхности металла защитной пленки и способствующих переходу металла в пассивное состояние. При этом имеет место сдвиг потенциала металла в положительную сторону. Наиболее широко ингибиторы-пассиваторы применяют для борьбы с коррозией в нейтральных или близких к ним средах, где коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Механизм действия пассиваторов различен и в значительной степени определяется их химическим составом и строением. Различают несколько видов пассивирующих ингибиторов, например неорганические вещества с окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). Последние способны создавать защитные оксидные пленки на поверхности корродирующего металла. В этом случае, как правило, наблюдается смещение потенциала в сторону положительных значений до величины, отвечающей выделению кислорода из молекул воды или ионов гидроксидов. При этом на металле хемосорбируются образующиеся атомы кислорода, которые блокируют наиболее активные центры поверхности металла и создают добавочный скачок потенциала, замедляющий растворение металла. Возникающий хемосорбционный слой близок по составу к поверхностному оксиду. В качестве пассиваторов такого рода выступают только такие ионы, которые могут легко восстанавливаться. Ионы трудновосстанавливаемые и потому пассиваторами не являются.

3. Катодные – повышающие перенапряжение катодного процесса. Они замедляют коррозию в растворах неокисляющих кислот. К таким ингибиторам относят соли или окислы мышьяка и висмута.

Эффективность действия ингибиторов зависит в основном от условий среды, поэтому универсальных ингибиторов нет. Для их выбора требуется проведение исследований и испытаний.

Наиболее часто применяют следующие ингибиторы: нитрит натрия, добавляемый, например, к холодильным соляным растворам, фосфаты и силикаты натрия, бихромат натрия, различные органические амины, сульфобензил, крахмал, танин и т. п. Поскольку ингибиторы со време-

нем расходуются, они должны добавляться в агрессивную среду периодически. Количество ингибитора, добавляемого в агрессивные среды, невелико. Например, нитрит натрия добавляют в воду в количестве 0,01–0,05 %. Ингибиторы подбирают в зависимости от кислого или щелочного характера среды. Например, часто применяемый в качестве ингибитора нитрит натрия может использоваться в основном в щелочной среде и перестает быть эффективным даже в слабокислых средах.

Применение противокоррозионных защитных покрытий

Для защиты оборудования и строительных конструкций от коррозии в отечественной и зарубежной противокоррозионной технике применяют большой ассортимент различных химически стойких материалов – листовые и пленочные полимерные материалы, бипластмассы, стеклопластики, углеграфитовые, керамические и другие неметаллические химически стойкие материалы.

В настоящее время расширяется применение полимерных материалов, благодаря их ценным физико-химическим показателям, меньшему удельному весу и др. Большой интерес для применения в противокоррозионной технике представляет новый химически стойкий материал – *шлакоситалл*. Значительные запасы и небольшая стоимость исходного сырья – металлургических шлаков – обуславливают экономическую эффективность производства и применения шлакоситалла. Шлакоситалл по физико-механическим показателям и химической стойкости не уступает основным кислотоупорным материалам (керамике, каменному литью), широко применяемым в противокоррозионной технике.

Среди многочисленных полимерных материалов, применяемых за рубежом в противокоррозионной технике, значительное место занимают конструкционные пластмассы, а также стеклопластики, получаемые на основе различных синтетических смол и стекловолоконных наполнителей.

В настоящее время химическая промышленность выпускает значительный ассортимент материалов, обладающих высокой стойкостью к действию различных агрессивных сред. Особое место среди этих материалов занимает *полиэтилен*. Он инертен во многих кислотах, щелочах и растворителях, теплостоек до температуры 700 °С и т. д.

Другими направлениями использования полиэтилена в качестве химически стойкого материала являются порошкообразное напыление и дублирование полиэтилена стеклотканью. Широкое применение полиэтиленовых покрытий объясняется тем, что они, будучи одними из самых дешевых, образуют покрытия с хорошими защитными свойствами.

ми. Покрытия легко наносятся на поверхность различными способами, в том числе пневматическим и электростатическим распылением.

Защитные покрытия силикатными эмалями применяют для изделий, работающих при высоких температурах, давлениях, в очень агрессивных, химически активных средах. Формирование эмалевого защитного покрытия возможно двумя способами: сухим (наносят порошок) или мокрым (пасту). Процесс нанесения эмали происходит в несколько этапов. Сначала наносят непосредственно на изделие порошкообразную грунтовую эмаль, которая улучшает адгезию, а также уменьшает термические и механические напряжения. Проводят спекание при температуре 880–920 °С. Далее покрывают слоем покровной эмали, потом спекают при температуре 840–860 °С. Если требуется нанести несколько слоев силикатной эмали, вышеописанные операции проводят поочередно еще несколько раз. Обычно изделия из чугуна покрывают двумя – тремя слоями силикатной эмали, общей толщиной до 1 мм.

Основным недостатком эмалевого защитного покрытия можно назвать низкую прочность при воздействии ударных нагрузок, т. е. растрескивание, скалывание. А также сложность и продолжительность процесса не позволяют сделать этот метод защиты распространенным.

Также в противокоррозионной технике особого внимания заслуживают *монолитные полы* на основе синтетических смол. Высокая механическая прочность, химическая стойкость, декоративный вид – все эти положительные качества делают монолитные полы чрезвычайно перспективными.

Продукция лакокрасочной промышленности находит применение в различных отраслях промышленности и строительства в качестве химически стойких покрытий. Лакокрасочное пленочное покрытие, состоящее из последовательно наносимых на поверхность слоев грунтовки, эмали и лака, применяют для противокоррозионной защиты конструкций зданий и сооружений (ферм, ригелей, балок, колонн, стеновых панелей), а также наружных и внутренних поверхностей емкостного технологического оборудования, трубопроводов, газоходов, воздухопроводов вентиляционных систем, которые в процессе эксплуатации не подвергаются механическим воздействиям твердых частиц, входящих в состав среды.

В последнее время большое внимание уделяют получению и применению *комбинированных покрытий*, поскольку в ряде случаев использование традиционных методов защиты является неэкономичным. В качестве комбинированных покрытий, как правило, используют

цинковое покрытие с последующей окраской. При этом цинковое покрытие играет роль грунтовки.

Перспективно применение *резин* на основе бутилкаучука, которые отличаются от резин на других основах повышенной химической стойкостью в кислотах и щелочах, включая концентрированную азотную и серную кислоты. Высокая химическая стойкость резин на основе бутилкаучука позволяет более широко применять их при защите химической аппаратуры.

В число наиболее распространенных полимеров, применяющихся для защиты металлов от коррозии, входят полистирол, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, фторопласты, эпоксидные смолы и др. Полимерное покрытие осуществляют методами окунания, газотермического или вихревого напыления, обычной кистью. Остывая, оно образует на поверхности сплошную защитную пленку толщиной несколько миллиметров.

Разновидностью полимерных являются антифрикционные твердосмазочные покрытия. Внешне эти материалы похожи на краски, однако вместо пигментов они содержат высокодисперсные частицы твердых смазочных веществ, которые равномерно распределены в смеси связующих компонентов и растворителей. Основу покрытий могут составлять дисульфид молибдена, графит, политетрафторэтилен (ПТФЭ) и прочие твердые смазки. В качестве связующих применяют акриловые, фенольные, полиамид-имидные, эпоксидные смолы, титанат, полиуретан и некоторые другие специальные компоненты.

Антифрикционные твердосмазочные покрытия, а также специальные растворители и очистители для предварительной подготовки поверхностей разрабатывает российская компания «Моденжи». Материалы MODENGY применяют в средне- и тяжелонагруженных узлах трения скольжения (направляющих, зубчатых передачах, подшипниках и т. д.), на деталях двигателей внутреннего сгорания (юбках поршней, вкладышах валов, дроссельной заслонке), в резьбовом крепеже, пластиковых и металлических элементах автомобилей (замках, петлях, пружинах, механизмах регулировки и т. д.), в других парах трения металл – металл, металл – резина, полимер – полимер, металл – полимер.

Данные способы находят широкое применение в промышленности в силу многих своих преимуществ – уменьшения потерь материалов, увеличения толщины покрытия, наносимого за один слой, уменьшения расхода растворителей, улучшения условий производства окрасочных работ и т. д.

Раздел V. СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ ХИМИИ

Лекция 15. ХИМИЯ ВОДЫ

- 15.1. Вода в природе. Состав природных вод.
- 15.2. Строение молекулы и химические свойства воды.
- 15.3. Жесткость воды и методы ее устранения.

15.1. Вода в природе. Состав природных вод

Вода, или оксид водорода, H_2O – это важнейший из природных оксидов. Это самое распространенное на земном шаре вещество; вода покрывает около $\frac{3}{4}$ земной поверхности, а ее общая масса составляет примерно $1,4-10^{18}$ т.

Большая часть воды сосредоточена в морях и океанах и содержит много солей; это делает воду непригодной для питья, орошения и многих технических целей. На долю пресной воды приходится около 2,6 % от ее общих запасов; в основном эта вода в виде льда сосредоточена на Северном и Южном полюсах и пока малодоступна для человека. Доля же доступной пресной воды составляет всего приблизительно 0,014 % от общих запасов воды.

Вода входит в состав всех живых и растительных организмов. Во всяком организме вода представляет собой среду, в которой протекают химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма, кроме того, она участвует в ряде биохимических реакций.

Существующие 3 изотопа водорода (протий, дейтерий, тритий) и 3 стабильных изотопа кислорода ($^{16}_8O$, $^{17}_8O$, $^{18}_8O$) могут образовывать 18 изотопических разновидностей воды.

Природная вода не бывает совершенно чистой. Количество примесей в пресных водах обычно лежит в пределах от 0,01 до 0,1 % (масс.). Морская вода содержит 3,5 % (масс.) растворенных веществ, главную массу которых составляет хлорид натрия (поваренная соль).

В природе происходит непрерывный круговорот воды. Вода, испаряясь, поступает в атмосферу, а затем выпадает в виде осадков над океаном (65–75 %) и суши (35–25 %). Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Она реагирует с атмосферой, почвой, растительностью, минералами и различными породами. При этом вода растворяет органические и неорганические со-

единения. Состав природных вод определяется характером этого взаимодействия. В зависимости от размера частиц все примеси природных вод подразделяют на три группы:

- истинно растворенные;
- коллоидные;
- взвешенные.

15.2. Строение молекулы и химические свойства воды

По химическому составу примеси подразделяют на органические и неорганические. Органические имеют очень сложный состав и находятся в коллоидном или истинном растворенном состоянии. Неорганические находятся в основном в виде ионов: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . В воде растворены азот, кислород, углекислый и другие газы.

Состав природных вод характеризуют некоторыми технологическими показателями, в том числе жесткостью, реакцией среды, щелочностью, солесодержанием, окисляемостью. При обычных условиях вода – жидкость без вкуса и запаха; в тонком слое она бесцветна, однако при толщине более 2 м она приобретает голубоватый оттенок.

Необычные свойства воды обусловлены тремя причинами: полярным характером молекул, наличием неподеленных пар электронов у атомов кислорода и образованием водородных связей.

Строение молекулы воды установлено с очень большой точностью: молекула воды имеет угловое строение в виде равнобедренного треугольника ($\angle \text{HON} = 104,5^\circ$) с длиной связи $\text{H}-\text{O}$, равной 0,096 нм (рис. 15.1).

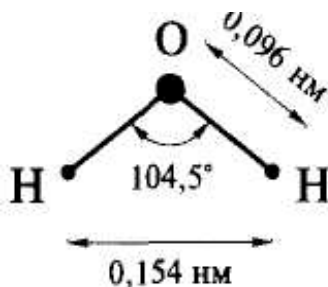


Рис. 15.1. Строение молекулы воды

Энергия связи Н—О в молекуле воды составляет 463 кДж/моль.

Электроны связи Н—О смещены к более электроотрицательному атому кислорода, поэтому атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды, равные в долях заряда электрона +0,33. Соответственно, на атоме кислорода сосредоточен эффективный отрицательный заряд, значение которого составляет –0,66.

По этой причине, а также вследствие нелинейности строения (о таких трехатомных молекулах говорят, что они имеют угловое строение) молекула воды полярна. Полярный характер молекулы воды часто представляют упрощенно, изображая ее молекулу в виде эллипса с двумя зарядовыми полюсами. Высокая полярность молекулы обуславливает уникальную способность воды служить хорошим растворителем для веществ с ионным (соли, щелочи) или ковалентным сильнополярным (некоторые кислоты) характером связи.

Одновременное сочетание высоких значений диэлектрической проницаемости вещества воды и дипольного момента (т. е. большой полярности) молекулы воды приводит к тому, что в водных растворах ионные и полярные вещества распадаются на свободные ионы (диссоциируют).

Наличие неподеленных пар электронов у кислорода и смещение обобществленных электронных пар от атомов водорода к атому кислорода обуславливают образование водородных связей между кислородом и водородом.

Ряд физических свойств воды и их зависимость от внешних факторов аномальны. Вода единственное вещество, которое в природе существует в 3 агрегатных состояниях: лед, вода, пар (рис. 15.2).

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) представляет собой графическое изображение зависимости между температурой и давлением, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе.

В тройной точке в равновесии находятся все три фазы: жидкость, лед и пар.

В критической точке различие между жидким и парообразным состоянием исчезает.

Свойства воды существенно отличаются от свойств водородных соединений элементов VI группы (H_2S , H_2Se , H_2Te). Вода при обычных условиях находится в жидком состоянии, в то время как указанные соединения – газы. Температура плавления воды составляет 0 °С, ки-

пения – 100 °С (слишком высокая для вещества с такой сравнительно малой молярной массой). Температуры кристаллизации и испарения воды значительно выше температур кристаллизации и испарения водородных соединений элементов VI группы.

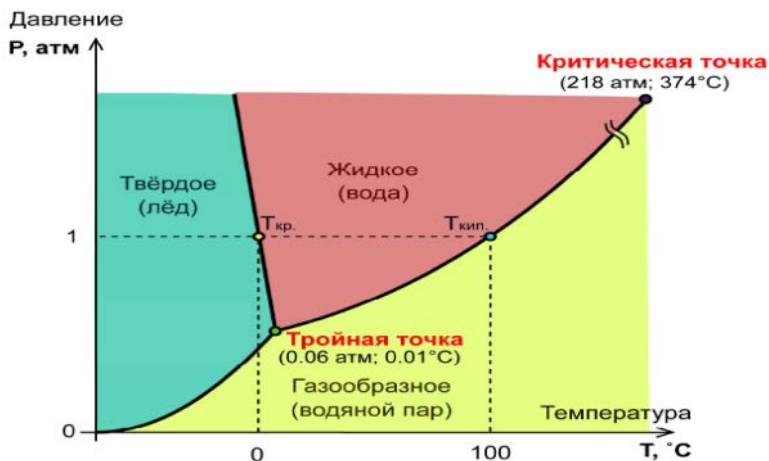


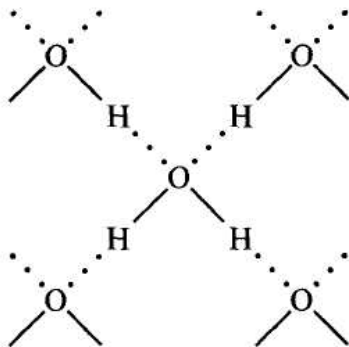
Рис. 15.2. Фазовая диаграмма воды

Максимальную плотность вода имеет при температуре 4 °С – 1 г/см³, у льда (2 °С) – 0,92 г/см³, в отличие от других соединений плотность воды при кристаллизации не растёт, а уменьшается (как правило, вещество в твёрдом состоянии имеет большую плотность, чем в жидком).

Из всех жидкостей более высокое поверхностное натяжение имеет только ртуть. У воды поверхностное натяжение составляет 0,073 Н/м. Оно проявляется в том, что вода постоянно стремится стянуть, сократить свою поверхность, хотя она всегда принимает форму емкости, в которой находится в данный момент.

Вода обладает аномально высокой теплоемкостью – 4,18 Дж/г · К. Поэтому в ночное время, а также при переходе от лета к зиме вода остывает медленно, а днем или при переходе от зимы к лету медленно нагревается, являясь, таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

Специфика молекулы воды состоит в том, что каждая данная молекула H_2O может участвовать в образовании четырех водородных связей. Две такие связи формируются с участием неподеленных пар электронов атома кислорода, а еще две – за счет положительно поляризованных атомов водорода. Длина водородной связи $\text{—H} \dots \text{O—}$ в молекуле воды равна 0,177 нм, а ее энергия составляет примерно 21 кДж/моль. Следовательно, водородная связь $\text{—H} \dots \text{O—}$ длиннее и менее прочная, чем ковалентная σ -связь H—O в молекуле H_2O .



Вода имеет большую теплоемкость, а также аномально высокие температуры кипения и плавления. Указанные физические аномалии воды объясняются водородными связями между ее молекулами: при нагревании воды энергия затрачивается не только на повышение температуры (т. е. кинетической энергии молекул), но и на разрыв водородных связей (энергия разрыва водородной связи в воде составляет 25 кДж/моль), разрушение ассоциатов до более простых структур. Этим объясняется высокая теплоемкость воды.

В кристаллах льда молекула воды образует четыре водородные связи с соседними молекулами воды, что обуславливает возникновение тетраэдрической кристаллической структуры льда. Расположение молекул в таком кристалле отличается от плотной упаковки молекул, в решетке много свободных мест, поэтому лед имеет относительно невысокую плотность. При высоких давлениях (свыше 200 МПа) обеспечивается более плотная укладка молекул воды и возникает еще несколько кристаллических модификаций льда. При плавлении происхо-

дит частичное разрушение структуры льда и сближение молекул, поэтому плотность воды возрастает. В то же время повышение температуры усиливает движение молекул, которое снижает плотность вещества. При температуре выше 4 °С последний эффект начинает превалировать и плотность воды понижается.

В жидкой воде молекулы ассоциированы, т. е. объединены в более крупные частицы, причем устанавливается равновесие между молекулами воды, связанными в ассоциаты, и свободными молекулами воды. Наличие ассоциатов повышает температуру кристаллизации и испарения воды и диэлектрическую проницаемость. При увеличении температуры растет доля свободных молекул. При испарении воды ассоциаты разрушаются и водяной пар при невысоких давлениях состоит из свободных молекул H₂O. Однако при повышении давления молекулы воды сближаются и образуют водородные связи, происходит ассоциация молекул. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкому состоянию. Это вызывает увеличение растворимости в паре соединений с ионными связями.

В химическом отношении вода относится к числу весьма реакционноспособных веществ – она реагирует со многими простыми и сложными веществами.

15.3. Жесткость воды и методы ее устранения

С точки зрения кислотно-основных свойств вода является очень слабым амфотерным электролитом. При комнатной температуре только одна из примерно 10⁸ молекул воды распадается на ионы:



Поскольку концентрации ионов H⁺ и OH⁻ равны 10⁻⁷ моль/дм³, ионное произведение для воды при температуре 25 °С составляет 10⁻¹⁴:

$$C(\text{H}^+)C(\text{OH}^-) = 10^{-14}.$$

Не проявляя отчетливо выраженных кислотных или основных свойств, вода обладает уникальной способностью вызывать распад вещества на ионы. Вода не обладает выраженными окислительно-восстановительными свойствами, поскольку в ее молекуле атомы водорода и кислорода находятся в наиболее типичных степенях окисле-

ния, равных соответственно +1 и -2. Поэтому окислительные свойства вода проявляет только в реакциях с сильными восстановителями (металлами, гидридами металлов, некоторыми неметаллами), а восстановительные – при взаимодействии с сильными окислителями (хлором, фтором).

Жесткостью воды называют свойство воды, обусловленное наличием в ней растворимых солей кальция и магния.

Марганец, стронций и железо оказывают на жесткость незначительное влияние и ими пренебрегают.

Общую жесткость воды можно рассчитать как:

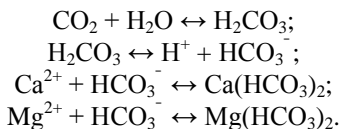
$$J_{\text{общ}} = J_{\text{к}} + J_{\text{нк}},$$

где $J_{\text{к}}$ – карбонатная жесткость;

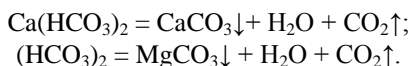
$J_{\text{нк}}$ – некарбонатная жесткость.

Единица измерения жесткости – ммоль-экв/л.

Карбонатная жесткость (временная жесткость) характеризуется присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов кальция и магния.



При длительном кипячении воды с карбонатной жесткостью появляется осадок (CaCO_3 и MgCO_3) вследствие разложения солей:



Некарбонатная жесткость (постоянная жесткость) обусловлена присутствием в воде солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния, которые при кипячении не удаляются.

Методы устранения жесткости воды:

- термоумягчение;
- реагентное умягчение;
- катионирование;
- обратный осмос;
- электродиализ;
- дистилляция.

Лекция 16. ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ. ХИМИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

16.1. Полимеры. Методы синтеза полимеров.

16.2. Классификация органических полимеров.

16.3. Классификация вяжущих веществ.

16.1. Полимеры. Методы синтеза полимеров

Полимеры (ВМС) – это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которых построены из множества повторяющихся элементарных звеньев, образующихся в результате взаимодействия одинаковых или разных простых молекул (мономеров).

Различают неорганические (сера S_8 состоит из 8 атомов, асбест, глина, алмаз, графит, кристаллический SiO_2), органические и элементоорганические (полиорганосилоксаны – силиконы) полимеры.

Полимеры получают методами полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация – это реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера). Полимеризация характерна для соединений с кратными связями (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилакрилат).

Поликонденсация – это процесс образования полимеров за счет взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных мономеров, идущий с отщеплением побочного низкомолекулярного вещества. Поликонденсацией получают фенолоформальдегидные смолы, нейлон, капрон.

16.2. Классификация органических полимеров

По происхождению органические полимеры подразделяют следующим образом:

- природные (растительного и животного происхождения) – целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук;
- модифицированные (получают путем переработки природных полимеров) – эфиры целлюлозы;
- синтетические (получают путем синтеза из низкомолекулярных веществ) – полиэтилен, полистирол, синтетические каучуки, лавсан, капрон, нитрон.

По составу основных цепей макромолекул различают:

- карбоцепные – цепи построены только из атомов углерода;

- гетероцепные – в цепях кроме атомов углерода содержатся атомы других многовалентных элементов (кислорода, азота, серы);

- элементарноорганические – в основных цепях которых атомы углерода могут и не содержаться, но они входят в состав боковых цепей (например, кремнийорганические полимеры, в основной цепи макромолекул которых чередуются атомы кремния и кислорода, а в боковых цепях к атомам кремния присоединены углеводородные радикалы).

По строению макромолекул выделяют:

- линейные – от основной цепи нет значительных ответвлений (целлюлоза);

- разветвленные – к основной цепи присоединены более или менее значительные по своей длине боковые цепи (амилопектин);

- сетчатые – макромолекулы состоят из замкнутых циклов (фенолформальдегидные смолы, резины).

По отношению к нагреванию различают:

- термопластичные – свойства которых обратимо изменяются при многократных нагревании и охлаждении;

- термореактивные – свойства которых при нагревании изменяются необратимо и не могут быть восстановлены при последующем охлаждении.

Особые свойства полимеров являются следствием большой величины их макромолекул.

1. Полимеры не имеют определенной температуры плавления, плавятся в широком интервале температур, некоторые разлагаются ниже температуры плавления.

2. Не подвергаются перегонке, так как разлагаются при нагревании.

3. Не растворяются в воде или растворяются с трудом.

4. Обладают высокой прочностью.

5. Инертны в химических средах, устойчивы к воздействию окружающей среды.

16.3. Классификация вяжущих веществ

Вяжущими веществами называют материалы, способные в определенных условиях (при смешивании с водой, нагревании и др.) образовывать пластично-вязкое тесто, которое самопроизвольно или под действием определенных факторов со временем затвердевает. Переходя из пластично-вязкого состояния в камневидное, вяжущие вещества могут скреплять между собой камни (например, кирпич) или зерна песка, гравия и щебня. Это свойство вяжущих веществ используют для получения бетонов, строительных растворов различного назначения,

силикатного кирпича, асбестоцемента и других безобжиговых искусственных каменных материалов.

Начало использования человеком вяжущих веществ открыло новую эпоху в строительстве: вместо обтесывания камней строители с помощью вяжущих веществ и камней произвольной формы могли делать любые конструкции, не беспокоясь о плотном прилегании одного камня к другому.

Современные вяжущие вещества в зависимости от состава подразделяют:

- на *неорганические* (известь, цемент, гипсовые вяжущие и др.), которые для перевода в рабочее состояние смешивают с водой (реже с водными растворами солей);

- *органические* (битумы, дегти, синтетические полимеры и олигомеры), которые переводят в рабочее состояние нагревом либо с помощью органических растворителей, либо они сами представляют собой вязкопластичные жидкости.

В строительстве в основном используют неорганические (минеральные) вяжущие вещества.

Подавляющее число неорганических вяжущих веществ способно твердеть *самопроизвольно*, без создания каких-либо условий. Однако находят применение и вяжущие, которые твердеют при определенных условия и при введении специальных добавок, например вяжущие *автоклавного твердения*, способные твердеть только в среде насыщенного водяного пара при температуре 150–200 °С и при повышенном давлении (в автоклаве). К последним относят известково-кремнеземистые, известково-золяные, известково-шлаковые и другие вяжущие.

Главным качественным показателем неорганических вяжущих веществ является отношение к воздействию воды. По этому признаку их подразделяют на *воздушные* и *гидравлические*.

Воздушные вяжущие способны затвердевать и длительно сохранять прочность только на воздухе. По химическому составу можно выделить четыре группы воздушных вяжущих:

- 1) известковые, состоящие, в основном, из гидрооксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

- 2) гипсовые, состоящие из сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или CaSO_4);

- 3) магнезиальные, главным компонентом которых служит MgO ;

- 4) жидкое стекло – раствор силиката натрия (Na_2SiO_3) или калия. Последний из-за способности сохранять прочность в кислых средах называют кислотоупорным вяжущим.

Гидравлические вяжущие способны твердеть и длительное время сохранять прочность не только на воздухе, но и в воде. Причем, находясь в воде, они могут повышать свою прочность. По химическому со-

ставу гидравлические вяжущие представляют собой сложные системы, состоящие в основном из соединений четырех оксидов: $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Эти соединения образуют *основные типы* гидравлических вяжущих (приведены в исторической последовательности):

- 1) гидравлическая известь и романцемент;
- 2) силикатные цементы, состоящие преимущественно из силикатов кальция (портландцемент и его разновидности);
- 3) алюминатные цементы, состоящие в основном из алюминатов кальция (глиноземистый цемент и его разновидности);
- 4) вяжущие этtringитового типа, основными компонентами которых являются алюминаты кальция и сульфат кальция (расширяющиеся и безусадочные цементы).

Главнейшими показателями качества вяжущих как воздушных, так и гидравлических являются прочность и скорость твердения.

Цементы это порошкообразные минеральные вяжущие материалы, образующие при взаимодействии с водой или водными растворами солей пластичную массу, превращающуюся со временем в твердое камневидное тело. Наибольшее распространение получил так называемый портландцемент (от названия г. Портленд в Великобритании), содержащий главным образом высокоосновные силикаты кальция:

- химический состав портландцемента (без добавок), в процентах по массе: 62–76 % CaO , 20–23 % SiO_2 , 4–7 % Al_2O_3 , 2–5 % Fe_2O_3 , 1–5 % MgO ;

- минералогический состав, в процентах по массе: твердые растворы на основе 3CaOSiO_2 , или Ca_3SiO_5 (алкит, 45–65 %), 2CaOSiO_2 , или Ca_2SiO_4 (белит, 15–30 %), алюминат кальция $3\text{CaOA}_2\text{O}_3$ (3–14 %), алюмоферрат(III) кальция $4\text{CaOA}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10–18 %).

Известны отличающиеся составом и назначением различные виды портландцемента, например, высокопрочный, быстротвердеющий, гидрофобный и др., его смеси с гранулированным шлаком (шлакопортландцемент) и горными породами – пуццоланами – трепелом, туфом, пемзой (пуццолановый портландцемент). Другие распространенные виды цементов – глиноземистый, гипсоглиноземистый расширяющийся. Производство цементов включает приготовление сырьевой смеси (дробление исходных материалов, их тонкий помол, перемешивание, корректировка химического состава смеси), обжиг сырьевой смеси, тонкий помол обожженного продукта (клинкера) до порошкообразного состояния вместе с небольшим количеством гипса, активными (шлак, зола, гемза) и неактивными при взаимодействии с водой (кварц, карбонатные породы) минеральными добавками и другими веществами, придающими цементам нужные свойства (например, пластификаторы, гидрофобные добавки).

Лекция 17. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

- 17.1. Значение металлов.
- 17.2. Свойства металлов.
- 17.3. Физические свойства.
- 17.4. Химические свойства металлов и сплавов.
- 17.5. Механические свойства металлов и сплавов.
- 17.6. Эксплуатационные свойства.
- 17.7. Технологические свойства металлов.

17.1. Значение металлов

Металлы, наряду с древесиной и керамикой, относятся к числу наиболее распространенных «традиционных» конструкционных материалов и известны человечеству с глубокой древности. Производство металлов по масштабам соизмеримо с производством таких промышленных продуктов, как цемент, целлюлоза, полимерные материалы. В 2022 г. мировое производство стали выросло до исторического рекорда и составило 1,548 млрд. т, чугуна 1,1 млрд. т (по материалам World Steel Association (WSA)). Значение металлов как важнейших материалов современной техники и, как следствие, возрастающая роль их в экономике, несмотря на внедрение полимерных материалов и композитов, обусловлены рядом их специфических качеств.

Существенную роль имеет также широкое распространение металлов в литосфере и гидросфере Земли. Металлы составляют 86 % известных химических элементов.

Металлы – это группа химических элементов, объединяемых рядом характерных общих свойств металлов. Они обладают достаточно высокой электропроводностью, теплопроводностью. Металлы обладают высокой пластичностью и имеют характерный металлический блеск. Это общее определение, по которому можно отнести элемент к металлам. На практике четкую границу между металлами и неметаллами провести бывает не легко. Могут потребоваться дополнительные знания о свойствах металлов и неметаллов.

Сплавы – это макроскопически однородные системы, полученные из двух и более сортов атомов (молекул) металлов, неметаллов, оксидов, органических веществ. Химические элементы, образующие сплав, называют *компонентами*.

Металлические сплавы – это макроскопически однородные системы, состоящие из двух и более сортов атомов металлов (реже неметаллов), в

которых доминирующими являются атомы металла и которые обладают металлическими свойствами. Особенно важную роль в технике как основной вид конструкционных материалов играют металлические сплавы. Преимущественное использование в технике данных сплавов объясняется тем, что они обладают более ценными, чем чистые металлы, комплексами механических, физических и технологических свойств.

Металлические сплавы классифицируют по химическому составу с указанием главного компонента сплава (медь – медные сплавы, алюминий – алюминиевые и т. п.). Внутри классов, определенных по главному компоненту сплава, распределение на группы и подгруппы производят по характерным особенностям в свойствах или области применения данного сплава.

Металлы можно разделить на две большие группы – черные и цветные металлы. Свойства цветных и черных металлов значительно различаются.

Черные металлы обычно имеют темно-серый цвет, большую плотность, высокую температуру плавления, относительно высокую твердость. Железо является типичным представителем этой группы. В строительстве железо применяют очень широко, гораздо чаще других металлов, благодаря удачному сочетанию свойств и доступности по цене.

Цветные металлы обычно имеют характерную окраску: красную, желтую и белую. Они обладают большой пластичностью, невысокой твердостью, относительно низкой температурой плавления. Наиболее типичными представителями этой группы являются медь, алюминий. Медные сплавы широко применяют в электротехнике, так как они хорошо проводят электрический ток, легко поддаются пайке. Цветные металлы также применяют для производства строительных материалов в определенных случаях, где требуются специальные свойства от конструктивных элементов. Цветные металлы гораздо дороже черных. Среди цветных выделяют драгоценные металлы, например: золото, серебро. Драгоценные металлы обладают высокой химической стойкостью. Они гораздо меньше подвержены окислению и разрушению по сравнению с другими металлами при прочих равных условиях. В настоящее время в цветной металлургии производят более 30 металлов, являющихся редкими элементами, и сотни их сплавов. Поэтому доля производства различных металлов со временем изменяется. Например, за последние годы существенно возросла доля производства алюминия, но практически не изменилась доля производства меди.

Научно обоснованной классификации металлов не существует. В основу нижеприведенной классификации (рис. 17.1) положен промышленный принцип, учитывающий сложившуюся структуру металлургической промышленности, распространение в природе и свойства металлов.

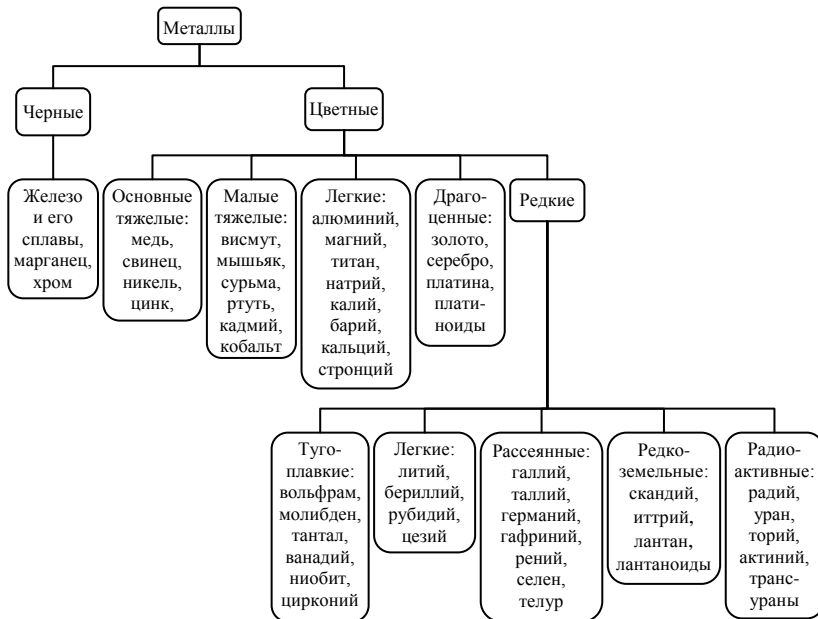


Рис. 17.1. Классификация металлов

17.2. Свойства металлов

Все свойства металлов и сплавов принято подразделять на группы: физические, химические, технологические, механические и эксплуатационные.

Физические свойства определяют поведение металлических материалов в тепловых, электромагнитных, радиационных полях. К *физическим свойствам* относят плотность, температуру плавления, теплоемкость, теплопроводность, электропроводность, магнитные характеристики, термическое расширение.

Химические свойства характеризуют способность материалов вступать в химическое взаимодействие с другими веществами и химическими элементами, а также способность металлов и сплавов сопротивляться воздействию агрессивных сред, в том числе окислению.

Технологические свойства характеризуют способность материалов подвергаться холодной и горячей обработке, в том числе при обработке резанием, ковке, сварке, литье. К *технологическим свойствам* относят обрабатываемость резанием, свариваемость, ковкость, литейные свойства (*жидкотекучесть* – способность жидкого металла заполнять литейную форму; *усадка* – уменьшение объема металла при переходе из жидкого состояния в твердое; *ликвация* – химическая неоднородность в отливках; *склонность к образованию трещин* – вероятность образования литейных трещин и пор в процессе затвердевания в литейной форме).

К *механическим свойствам* относят твердость, прочность, пластичность, упругость, вязкость.

Эксплуатационные свойства характеризуют поведение материала в заданных рабочих условиях. К эксплуатационным свойствам относят жаропрочность, жаростойкость, хладноломкость, усталость, износостойкость.

Для выбора материала и оценки его длительной работоспособности и надежности наиболее важными являются *механические* и *эксплуатационные свойства*. Поэтому именно эти группы свойств и методы их определения будут рассмотрены подробно.

В общем свойства металлов рассматривают как способность к взаимному растворению и образованию многочисленных сплавов различного состава, что позволяет в широких пределах изменять в заданном направлении физико-механические и физико-химические свойства металлических материалов, а также возможность фазовых превращений при изменении температуры и существование в нескольких полиморфных модификациях с различными структурой и свойствами.

17.3. Физические свойства

Физические свойства металлов подразделяют:

- на электрические (электропроводность);
- магнитные (ферромагнетики, парамагнетики, диамагнетики);
- тепловые (теплопроводность, температура плавления).

К физическим свойствам металлов и сплавов относят:

- плотность;
- теплопроводность;
- электропроводность;
- теплоемкость;
- тепловое расширение;
- температуру плавления.

Физические свойства металлов характеризуют вполне определенными числовыми значениями – физическими постоянными. Например, алюминий: плотность – $2,7 \text{ г/см}^3$, температура плавления – $660 \text{ }^\circ\text{C}$, коэффициент линейного расширения – $23,9 \cdot 10^{-6}$ и т. д.

Для всех металлов характерна металлическая кристаллическая решетка: в ее узлах находятся положительно заряженные ионы, а между ними свободно перемещаются электроны. Наличие электронов объясняет высокую электропроводность и теплопроводность, а также способность поддаваться механической обработке. Теплопроводность и электропроводность уменьшается в ряду металлов: Ag Cu Au Al Mg Zn Fe Pb Hg.

Плотность представляет собой величину, равную отношению массы металла к занимаемому им объему: $\rho = m / v$, кг/м^3 .

Это свойство важно при использовании материалов в авиационной и ракетной технике, где создаваемые конструкции должны быть легкими и прочными. Величина плотности имеет значение при выборе металла для определенных изделий и машин (для самолетов и ракет, подводных лодок, сельскохозяйственных машин). В зависимости от своей плотности металлы подразделяют:

1) на легкие (плотность не более 5 г/см^3). К легким металлам относят литий, натрий, калий, магний, кальций, цезий, алюминий, барий. Самый легкий металл – литий ($\rho = 530 \text{ кг/м}^3$);

2) тяжелые (плотность больше 5 г/см^3). К тяжелым металлам относят: цинк, медь, железо, олово, свинец, серебро, золото, ртуть и др. Самый тяжелый металл – осмий ($\rho = 22600 \text{ кг/м}^3$).

Все металлы (кроме ртути и, условно, франция) при нормальных условиях находятся в твердом состоянии, однако обладают различной твердостью. Металлы различают по *твердости*:

- мягкие: режутся даже ножом (натрий, калий, индий);
- твердые: металлы сравнивают по твердости с алмазом, твердость которого равна 10. Хром – самый твердый металл, режет стекло.

Температуры плавления чистых металлов лежат в диапазоне от $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ртуть) до $3410\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вольфрам). Температура плавления большинства металлов (за исключением щелочных) высока, однако некоторые металлы, например, олово и свинец, могут расплавиться на обычной электрической или газовой плите. В зависимости от температуры плавления металлы условно подразделяют:

- на легкоплавкие (температура плавления составляет до $1539\text{ }^{\circ}\text{C}$).

К легкоплавким металлам относят: ртуть (температура плавления – $38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$); галлий (температура плавления – $29,78\text{ }^{\circ}\text{C}$); цезий (температура плавления – $28,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и другие металлы;

- тугоплавкие (температура плавления – выше $1539\text{ }^{\circ}\text{C}$).

К тугоплавким металлам относят: хром (температура плавления – $1890\text{ }^{\circ}\text{C}$); молибден (температура плавления – $2620\text{ }^{\circ}\text{C}$); ванадий (температура плавления – $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$); тантал (температура плавления – $3015\text{ }^{\circ}\text{C}$) и многие другие металлы. Самый тугоплавкий металл вольфрам – температура плавления составляет $3420\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пластичность. Большинство металлов пластичны, т. е. металлическую проволоку можно согнуть и она не сломается. Это происходит из-за смещения слоев атомов металлов без разрыва связи между ними. Самыми пластичными являются золото, серебро и медь. Из золота можно изготовить фольгу толщиной $0,003\text{ мм}$, которую используют для золочения изделий. Однако не все металлы пластичны. Проволока из цинка или олова хрустит при сгибании, марганец и висмут при деформации вообще почти не сгибаются, а сразу ломаются. Пластичность зависит и от чистоты металла. Так, очень чистый хром весьма пластичен, но, загрязненный даже незначительными примесями, становится хрупким и более твердым. Некоторые металлы, такие, как золото, серебро, свинец, алюминий, осмий, могут сростаться между собой, но на это могут уйти десятки лет.

Электропроводность – это способность металла хорошо и без потерь на выделение тепла проводить электрический ток. Хорошей электропроводностью обладают металлы и их сплавы, особенно медь и алюминий. Большинство неметаллических материалов не способны проводить электрический ток, что также является важным свойством, используемым в электроизоляционных материалах. Все металлы хорошо проводят электрический ток; это обусловлено наличием в их кристаллических решетках подвижных электронов, перемещающихся под действием электрического поля. Серебро, медь и алюминий имеют наибольшую электропроводность; по этой причине последние два ме-

талла чаще всего используют в качестве материала для проводов. Очень высокую электропроводность имеет также натрий, в экспериментальной аппаратуре известны попытки применения натриевых токопроводов в форме тонкостенных труб из нержавеющей стали, заполненных натрием. Благодаря малому удельному весу натрия, при равном сопротивлении натриевые «провода» получаются значительно легче медных и даже несколько легче алюминиевых.

Теплопроводность – это способность металла переносить теплоту от более нагретых частей тел к менее нагретым. Теплопроводность характеризуется *коэффициентом* теплопроводности. Хорошей теплопроводностью характеризуются металлические материалы. Это свойство учитывают при изготовлении нагревательных приборов, двигателей, теплообменных аппаратов. Не все металлы способны проводить тепло, важно значение высокой теплопроводности для режущих инструментов и трущихся деталей машин. При сравнении теплопроводности отдельных металлов нужно пользоваться как установленными размерностями, так и условными единицами (например, серебро – 1; медь – 0,9; алюминий – 0,5; железо – 0,15).

Высокая теплопроводность металлов также зависит от подвижности свободных электронов. Поэтому ряд теплопроводностей похож на ряд электропроводностей и лучшим проводником тепла, как и электричества, является серебро. Натрий также находит применение как хороший проводник тепла; широко известно, например, применение натрия в клапанах автомобильных двигателей для улучшения их охлаждения. Наименьшая теплопроводность наблюдается у висмута и ртути.

Цвет у большинства металлов примерно одинаковый – светло-серый с голубоватым оттенком. Золото, медь и цезий соответственно желтого, красного и светло-желтого цветов.

Магнитные свойства – это способность металлов намагничиваться или не намагничиваться. Способностью хорошо намагничиваться обладают только железо, никель, кобальт и их сплавы. Магнитные свойства позволяют использовать металлы для некоторых специальных работ, например, в металлургии для сортировки железных руд, стальных и чугуновых заготовок, в динамомашинах и трансформаторах.

Теплоемкость – это свойство металлов поглощать при нагревании определенное количество теплоты. Показателем теплоемкости является удельная теплоемкость, равная количеству теплоты (Дж), которое необходимо для нагревания 1 кг металла на 1°. Это свойство учитывают при расчете процессов нагрева и охлаждения, например, при конструировании паровых котлов.

Тепловое расширение – это приращение объема металла при нагреве, характеризующееся коэффициентами линейного и объемного расширения. Тепловое расширение необходимо учитывать при прокладке рельсов, трубопроводов (делаются специальные компенсаторы).

17.4. Химические свойства металлов и сплавов

Химические свойства металлов и сплавов – это группа свойств, определяющих отношение материалов к воздействиям различных сред.

Химические свойства характеризуют склонность материалов к взаимодействию с различными веществами и связаны со способностью материалов противостоять вредному воздействию этих веществ. С повышением температуры все химические взаимодействия протекают более активно. К таким химическим взаимодействиям можно отнести коррозионную стойкость, жаропрочность, жаростойкость.

Коррозионная стойкость – это способность металлов и сплавов сопротивляться воздействию агрессивных, кислотных и щелочных сред.

Химическая стойкость – это способность неметаллических материалов сопротивляться воздействию различных агрессивных сред.

В химическом отношении все металлы характеризуются сравнительной легкостью отдачи валентных электронов и способностью образовывать положительно заряженные ионы. Следовательно, металлы в свободном состоянии являются восстановителями.

Восстановительная способность различных металлов неодинакова и определяется положением в электрохимическом ряду напряжения металлов:

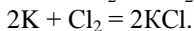
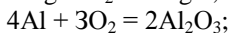
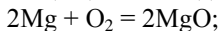
Li K Rb Cs Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Cr Fe Ni Sn Pb Cu Hg Ag Pt Ag Pt Au.

Металлы размещены в порядке убывания их восстановительных свойств и усиления окислительных свойств их ионов. Этот ряд характеризует химическую активность металлов только в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водной среде.

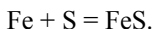
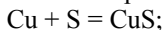
Характерными свойствами для металлов являются следующие.

Восстановление неметаллов. Реакции с галогенами и кислородом воздуха протекают с различными скоростями и при различных температурах с разными металлами. Так, щелочные металлы легко окисляются кислородом воздуха и взаимодействуют с простыми веществами, железо и медь взаимодействуют с простыми веществами только при нагревании, золото и платиновые металлы не окисляются вообще.

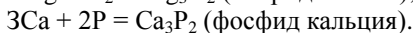
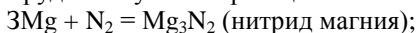
Многие металлы образуют на поверхности оксидную пленку, которая защищает их от дальнейшего окисления.



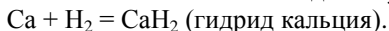
Менее энергично металлы взаимодействуют с серой:



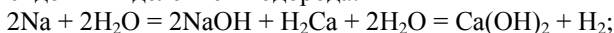
Трудно вступают в реакцию с азотом и фосфором:



Активные металлы взаимодействуют с водородом:

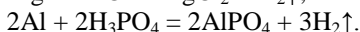
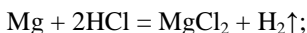


Взаимодействие с водой. Активные металлы (щелочные металлы) взаимодействуют с водой при обычных условиях с образованием гидроксидов и выделением водорода:



Взаимодействие кислот с металлами. С кислотами металлы реагируют по-разному. Металлы, стоящие в электрохимическом ряду активности металлов (ЭРАМ) до водорода, взаимодействуют практически со всеми кислотами.

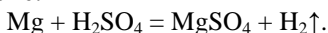
При взаимодействии неокисляющих кислот с металлами, стоящими в электрическом ряду активности металлов до водорода происходит реакция замещения, которая также является окислительно-восстановительной:



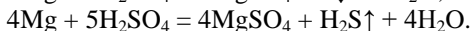
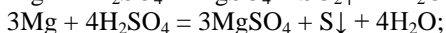
Взаимодействие концентрированной серной кислоты H_2SO_4 с металлами. Окисляющие кислоты могут взаимодействовать и с металлами, стоящими в ЭРАМ после водорода:



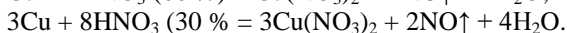
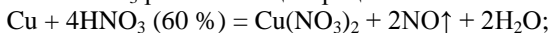
Очень разбавленная кислота реагирует с металлом по классической схеме:



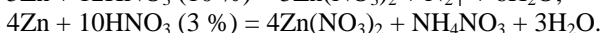
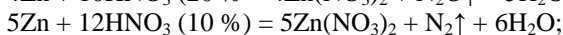
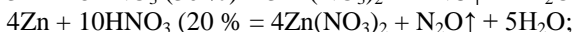
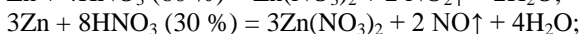
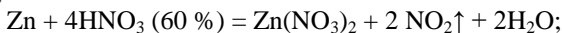
При увеличении концентрации кислоты образуются различные продукты:



Реакции для азотной кислоты (HNO₃). Продукты взаимодействия железа с HNO₃ разной концентрации:



При взаимодействии с активными металлами вариантов реакций еще больше:



17.5. Механические свойства металлов и сплавов

Многообразие условий службы и обработки материалов определяет необходимость проведения большого числа механических испытаний с целью получения целого комплекса значений механических свойств.

Механическими свойствами металлов и сплавов называют группу свойств, характеризующих способность материалов и сплавов выдерживать механические нагрузки.

К таким свойствам относят: прочность, пластичность, твердость, вязкость (ударную), усталость, ползучесть.

Механические свойства оценивают численным значением напряжения. Напряжение – это мера внутренних сил, возникающих в образце под влиянием внешних сил и нагрузок.

Прочность – это способность металлов выдерживать, не разрушаясь, различные виды нагрузок, вызывающих внутренние напряжения и деформации. В зависимости от характера воздействия внешних сил различают прочность: на растяжение (разрыв), сжатие, кручение, ползучесть, усталость.

Твердость – это свойство материала сопротивляться воздействию внешних нагрузок при непосредственном соприкосновении, способность металлов и сплавов противостоять проникающим нагрузкам (внедрению в него более твердого тела). Все методы измерения твердости имеют одинаковый принцип: вдавливание в поверхность образца инородного тела (индентора) различной формы, размера, с различной нагрузкой. Различают следующие методы определения твердости:

- метод Бринелля (индентор – стальной шарик);
- метод Роквелла (индентор – алмазный конус или стальной шарик);
- метод Виккерса (индентор – алмазная пирамидка).

По величине твердости металлов или сплавов можно судить и о его пределе прочности. На практике твердость определяют на приборах Бриннеля, Роквелла и Виккерса (НВ, HR, HV) (табл. 17.1). Единицы твердости по Роквеллу – безразмерные величины.

Таблица 17.1. Шкалы прибора Роквелла

| Обозначение шкалы | Цвет шкалы прибора | Индентор | Нагрузка P , кг |
|-------------------|--------------------|----------------|-------------------|
| HRA | Черный | Алмазный конус | 60 |
| HRB | Красный | Стальной шарик | 100 |
| HRC | Черный | Алмазный конус | 150 |

Микротвердость. Для измерения микротвердости используют в качестве индентора алмазную пирамидку, которую вдавливают с нагрузкой $P \approx 10\text{--}500$ г. Приборы для измерения микротвердости оснащены оптическим микроскопом, так как сам метод используют для измерения твердости отдельных зерен и других элементов микроструктуры. Микротвердость обозначают H_{μ} и измеряют в мегапаскалях.

Усталость – это свойство металлов изменять механические и физические характеристики под действием циклически изменяющихся нагрузений во времени деформации и напряжений.

Вязкость – это способность поглощать энергию внешних сил за счет пластической деформации. Вязкостью называют свойство материала сопротивляться разрушению под действием динамических нагрузок.

Ударная вязкость – это способность противостоять ударным нагрузкам.

Упрочняемость – это способность улучшать механические свойства в процессе термической обработки.

Упругость – это свойство материалов восстанавливать свои размеры и форму после прекращения действия нагрузки.

Ползучесть – это способность сплавов к медленной и непрерывной пластической деформации при действии постоянной нагрузки или напряжения. Любой металлический сплав при эксплуатации под действием постоянной нагрузки может деформироваться с течением времени. Особое внимание уделяют этому свойству для деталей, работающих при высоких температурах.

Хрупкость – это свойство материалов разрушаться под действием внешних сил без остаточных деформаций.

Пластичность – это способность материалов изменять свою форму и размеры под действием нагрузки и сохранять остаточную деформацию, а также способность деформироваться под воздействием внешних нагрузок. Количественные характеристики пластичности – относительное удлинение и относительное сужение. Относительное удлинение определяют при испытаниях на растяжение, относительное сужение – при испытаниях на сжатие. Обозначение: относительное удлинение – δ , размерность – %, относительное сужение – ψ , размерность – %.

Относительное удлинение вычисляют по формуле

$$\delta = (\Delta l / l_0) 100 \%,$$

где Δl – абсолютное удлинение:

$$\Delta l = l_k - l_0,$$

здесь l_k – длина рабочей части образца после разрыва, мм.

Относительное сужение вычисляют по формуле

$$\psi = [(F_0 - F_k) / F_0] \cdot 100 \%,$$

где F_0 , F_k – начальная и конечная площади поперечного сечения рабочей части образца, мм².

17.6. Эксплуатационные свойства

Эксплуатационные свойства металлов и сплавов – это группа свойств, определяющая долговечность работы материала в конкретных условиях. Эти свойства определяют в зависимости от условий работы того или иного агрегата, детали, изделия. Помимо основных характеристик механических свойств в каждом конкретном случае дополнительно оценивают количественные характеристики свойств эксплуатационных.

К эксплуатационным (служебным) свойствам относят износостойкость, жаростойкость, жаропрочность, радиационную стойкость, фрикционность, антифрикционность и др.

Износостойкость – это способность материала сопротивляться износу. Износ – это изменение размеров, формы, массы или состояния поверхности изделия или инструмента вследствие разрушения (изнашивания) поверхностного слоя изделия при трении.

Жаростойкость (окалиностойкость) – это способность металлического материала сопротивляться окислению в газовой среде при высоких температурах. Основным фактором, влияющим на жаростойкость, является химический состав материала, определяющий защитные свойства поверхностной оксидной пленки.

Жаропрочность характеризует способность сохранять механические свойства при высокой температуре.

Основными критериями для оценки жаропрочных свойств являются: высокотемпературная прочность, предел длительной прочности и предел ползучести. Учитывая, что при высоких температурах прочностные характеристики металлов и сплавов значительно снижаются, дополнительно для жаропрочных материалов вводятся следующие количественные характеристики:

Высокотемпературная (горячая) прочность – это максимальное напряжение $\sigma'_в$, которое выдерживает образец при рабочей температуре, МПа.

Предел длительной прочности – это напряжение, которое приводит к разрушению образца при рабочей температуре за время, соответствующее условиям эксплуатации $\sigma'_т$, МПа.

Материалы, работающие в условиях высоких температур при одновременном воздействии внешних нагрузок, подвержены еще и такому явлению как ползучесть.

Ползучесть – это медленная пластическая деформация материала под нагрузкой, не превышающей предела текучести, приводящая к разрушению при высоких температурах.

Опасность разрушения материалов, работающих при высоких температурах, вследствие ползучести распространяется практически на все жаропрочные материалы. В связи с этим важным критерием, оценивающим рабочие свойства металлов при высоких температурах, является предел ползучести.

Предел ползучести – это напряжение, вызывающее суммарную деформацию за определенное время при заданной температуре.

Хладостойкость – это способность материала сохранять пластические свойства при отрицательных температурах, склонность металлов и сплавов к хрупкому разрушению при низких температурах.

Для оценки хладноломкости обычно проводят испытания серии образцов при различных температурах и определяют изменение значений ударной вязкости. С понижением температуры по мере перехода материала в хрупкое состояние ударная вязкость понижается. Кривые зави-

симости ударной вязкости от температуры называют сериальными кривыми хладноломкости. С помощью этих кривых определяют температурный порог хладноломкости, соответствующий предельному безопасному значению ударной вязкости КСУ. Оценку хладноломкости также проводят по виду излома образцов после ударных испытаний. Определяют соотношение площадей вязких и хрупких участков в изломе образцов. Обычно за порог хладноломкости принимают температуру, при которой доля волокнистой составляющей структуры равна 50 %. Таким образом, количественной характеристикой хладноломкости является порог хладноломкости – температура, соответствующая доле вязкого разрушения, равной 50 %. Порог хладноломкости обозначают T_{50} . При температурах эксплуатации ниже порога хладноломкости металл применять не следует.

Радиационная стойкость характеризует способность материала сопротивляться действию ядерного облучения.

Фрикционность – это способность образовывать высокие трения.

Антифрикционность – это способность материала прирабатываться к другому материалу. Антифрикционные материалы обладают низким коэффициентом трения.

Усталость – это процесс постепенного накопления повреждений в металле под воздействием знакопеременных и циклических нагрузок, приводящих к образованию и развитию усталостных трещин. Усталостные характеристики обычно определяют при испытании образцов круглого сечения на изгиб с вращением. Испытывают серию образцов при различной нагрузке и определяют напряжение, при котором произошло разрушение образца, а также число циклов нагружения.

Предел усталости (выносливости) – это напряжение цикла, которое выдерживает металл без разрушения σ_{-1} , МПа. Другой и важной характеристикой выносливости металла при циклических нагрузках является усталостная долговечность – число циклов нагружения перед разрушением при заданном напряжении N .

Износостойкость – это свойство материала оказывать сопротивление износу, постепенному изменению размеров и формы деталей, работающих в условиях трения. Испытания на износ проводят на образцах в лабораторных условиях, а испытания деталей – в условиях, близких к реальным условиям эксплуатации. Величину износа образцов или деталей определяют различными способами: измерением размеров, взвешиванием и другими методами.

17.7. Технологические свойства металлов

Универсальным методом, используемым для размерной обработки металлов, является *обработка металлов резанием*. Метод позволяет получать детали различных размеров и формы с высокой точностью, используя наиболее распространенные конструкционные материалы. Метод обладает небольшой энергоемкостью и очень высокой производительностью. Поэтому данный метод является основным, широко используемым производственным процессом, применяемым для размерной обработки деталей.

Физическая сущность обработки металлов резанием заключается в удалении с заготовки поверхностного слоя металла в виде стружки, для того чтобы получить из заготовки деталь нужной формы, заданных размеров и обеспечить требуемое качество поверхности. Для осуществления процесса резания необходимы два движения: главное и вспомогательное, совершаемые инструментом и заготовкой (или одним из них) относительно друг друга. В различных видах обработки резанием эти движения выражают по-разному. Например, в токарной обработке главным движением (движением резания) является вращение заготовки, а вспомогательным (движением подачи) – поступательное движение резца; при фрезеровании движение резания – это вращение фрезы, а подача осуществляется поступательным движением заготовки.

Литейные свойства металлов и сплавов

Литейными свойствами называют такие технологические свойства металла и сплава, которые определяют его пригодность для получения качественной отливки (без литейного брака). Литейные свойства металлов и сплавов зависят от их химического состава и физических свойств. Они оказывают большое влияние на выбор технологического процесса изготовления отливок.

Основными литейными свойствами металлов и сплавов являются следующие.

Жидкотекучесть характеризует способность расплавленного сплава заполнять сложные полости формы. Величина жидкотекучести зависит от состава сплава, степени его перегрева, а также от материала формы. Жидкотекучесть наибольшая у сплавов алюминия, оловянистых бронз, серого чугуна и кремнистых чугунов. Меньшей жидкотекучестью обладают стали и титановые сплавы.

кучестью отличаются углеродистые и низколегированные стали, белый чугун и безоловянистые бронзы. Жидкотекучесть выше при заливке сплава в сухие формы, меньше при заливке в сырые песчаные формы и еще меньше при литье в постоянные металлические формы.

Ликвация проявляется в неоднородности химического состава в различных точках отливки. Ликвация увеличивается при увеличении в сплаве содержания примесей, имеющих большой удельный вес, или примесей с низкой температурой плавления.

Усадка отливок характеризует свойство металлов и сплавов уменьшать свои размеры и объем при затвердевании и охлаждении. Необходимо учитывать усадку металла отливки при затвердевании.

Свариваемость

Свариваемость – это техническая характеристика, которая позволяет определить способность различных металлов под воздействием высоких температур создавать прочные соединения, которые впоследствии можно будет эксплуатировать в условиях механических и физических нагрузок. Чаще всего для сваривания применяются стальные сплавы, способность которых создавать соединения основывается на двух главных показателях – стойкости сварного шва и склонности к образованию холодных либо горячих трещин в процессе работы. В зависимости от степени свариваемости металлы делят на четыре группы.

К первой из них относят типы стали, сварка которых может быть выполнена классическим способом, без предварительного подогрева и накаливания в процессе работы. Для снятия механического напряжения по окончании сварки готовое изделие термически обрабатывают.

Во вторую группу входят металлы, которые могут нуждаться в подогреве до начала и в процессе сварки, что позволяет избежать образования трещин.

Третья группа включает в себя металлы, которые при обычной сварке в нормальных условиях обязательно дают трещины. Поэтому перед началом работы их необходимо прогревать, поддерживая заданный температурный режим во время сварки, а по ее окончании подвергать дополнительной термической обработке.

Четвертая группа является самой малочисленной, в нее входят металлы, которые практически не поддаются сварке, так как при любых попытках соединить между собой два куска одного и того же сплава образуются трещины.

Лекция 18. ЛЕГКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МЕТАЛЛЫ

Легкими металлами и сплавами, в отличие от стали, чугуна и других металлических материалов, принято считать все металлы и сплавы, плотность которых составляет примерно половину плотности железа. К этим металлам условно можно причислить алюминий, магний, титан, бериллий (табл. 18.1), а также литий, натрий, калий.

Литий, натрий, калий были бы идеальными конструкционными материалами, если бы не их чрезвычайно высокая химическая активность с кислородом. Бериллий, плотность которого составляет $1,84 \text{ г/см}^3$, обладает высокой прочностью и другими важными техническими свойствами. Однако сплавы бериллия весьма дорогостоящие и поэтому находят применение только для специальных целей.

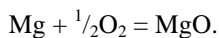
Наиболее применяемыми конструкционными материалами во многих отраслях промышленности являются алюминий, магний, титан, а также сплавы на их основе.

Таблица 18.1. Атомные характеристики и некоторые физико-химические свойства Be, Mg, Al, Ti

| Атом элемента | ${}^9_4\text{Be}$ | ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ | ${}^{27}_{13}\text{Al}$ | ${}^{48}_{22}\text{Ti}$ |
|--|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Распределение валентных электронов по подуровням | $\dots 2s^2$ | $\dots 3s^2$ | $\dots 3s^2 3p^1$ | $\dots 3d^2 4s^2$ |
| Радиус атома, нм | 0,113 | 0,160 | 0,143 | 0,147 |
| Стандартный электродный потенциал, В | -1,85 | -2,37 | -1,66 | -1,63 |
| Степени окисления в соединениях | +2 | +2 | +3 | +2, +3, +4 |
| Плотность, г/см^3 | 1,85 | 1,74 | 2,70 | 4,51 |
| Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ | 1284 | 651 | 660 | 1677 |
| Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$ | 2967 | 1110 | 2494 | 3330 |
| Содержание в земной коре, масс. % | $2 \cdot 10^{-4}$ | 2,09 | 8,13 | 0,44 |
| Цвет в компактном состоянии | Свинцово-серый | Серебристо-белый | Серебристый | Серебристо-белый |

Магний – это химически активный металл. В атмосфере сухого воздуха он теряет металлический блеск, так как покрывается плотной защитной пленкой оксида. Во влажном воздухе магний быстро покрывается белым слоем, состоящим из оксида MgO и гидроксида Mg(OH)_2 ,

защитные свойства пленки ухудшаются. При нагревании до температуры 600 °С магний горит с интенсивным выделением света и тепла:



Освобожденный от оксидной пленки металлический магний взаимодействует с водой при нагревании, при этом в зависимости от соотношения реагентов образуются различные продукты:



Разбавленные минеральные кислоты HCl, H₂SO₄ и HNO₃ растворяют магний с образованием солей. Благодаря химической активности, металлический магний вытесняет многие элементы из растворов

Сплавы на основе магния характеризуются малой плотностью (1,5–1,8 г/см³), высокой удельной прочностью, способностью к поглощению энергии удара и вибрационных колебаний. Сплавы магния, являются самым легким металлическим конструкционным материалом. Наименьшую плотность имеют магний-литиевые сплавы. Сплавы магния легко обрабатываются резанием, свариваются различными видами сварки, паяются, склеиваются. Основные легирующие элементы магниевых сплавов: Al, Zn, Zr, Mn, РЗЭ (Ce, La, Nd, Y) и др. Общее количество добавок в сплавы составляет 10–14 % по массе. Среди магниевых сплавов, обладающих высокой прочностью при комнатной температуре, преобладают сплавы с Al, Zn, Zr, при повышенной – сплавы с РЗЭ. Необходимые свойства данных сплавов достигаются комплексным легированием, различием методов выплавки и технологии изготовления узлов и деталей. Литейные высокопрочные сплавы предназначены для длительной эксплуатации при температурах до 150–200 °С.

Магний и его соединения неядовиты и играют значительную роль в животном и растительном мире. Магний образует порфириновый комплекс, называемый хлорофиллом, отвечающий за фотосинтез в растительных клетках.

Во всех устойчивых соединениях степень окисления магния – +2, а координационное число – 6. По химической природе соединения Mg(II) преимущественно основные. Гидроксид магния слабо, а большинство его солей хорошо растворимы в воде. Соли магния гидролизуются при повышенной температуре.

Из соединений магния наиболее широко применяют оксид магния MgO (жженая магнезия) – высокоплавкое вещество ($T_{\text{пл}} = 2800$ °С).

Мелкокристаллический MgO химически активен, является основным соединением. Он взаимодействует с водой, поглощает CO₂, легко растворяется в кислотах. Но сильно прокаленный MgO становится очень твердым, теряет химическую активность. MgO применяют при производстве магнезии, в качестве наполнителя при производстве резины, для очистки нефтепродуктов, в производстве огнеупоров и строительных материалов.

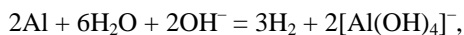
Гидроксид магния Mg(OH)₂ в воде растворяется незначительно, является основанием средней силы.

Кроме оксида широкое применение находит хлорид магния MgCl₂ для получения магнезии и в производстве магнезистого цемента.

Алюминий – это самый распространенный элемент в земной коре (после кислорода и кремния), весьма активен, поэтому в природе в свободном виде не встречается, а находится в виде различных соединений.

Металлический алюминий – легкий металл, он почти в три раза легче железа, парамагнитный. После серебра и меди металлический алюминий – лучший проводник тепла и электричества.

Алюминий, не содержащий примесей, устойчив на воздухе, в горячей и холодной воде. Не растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах на холоде, так как на его поверхности образуется тонкая и очень прочная оксидная пленка Al₂O₃. Эта пленка препятствует дальнейшему его разрушению, поскольку не растворяется в кислотах, тем самым происходит пассивирование алюминия. Реакция алюминия с разбавленными кислотами приводит к соответствующим солям и выделению водорода. При взаимодействии алюминия с растворами щелочей происходит образование алюминатов и выделение водорода:



причем нужно иметь в виду, что алюминий выделяет водород из воды, а щелочь нужна лишь для растворения образующегося гидроксида.

Алюминий, введенный в виде стружки или порошка в пламя, ярко горит, выделяя большое количество энергии – тепловой и световой. Поэтому алюминиевый порошок часто применяют вместо магнезии для фотовспышек. Однако более важным в практическом применении, несомненно, оказывается процесс алюмотермии – восстановление многих, особенно тугоплавких, металлов из их оксидов.

Оксид алюминия Al_2O_3 проявляет амфотерные свойства, взаимодействуя с кислотами и щелочами. Температура плавления Al_2O_3 составляет 2042°C ; кипения – 3025°C .

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется в виде белого студенистого осадка в результате обменной реакции между растворами его соли и щелочами. При нагревании гидроксид алюминия теряет молекулы воды и переходит в оксид гидроксид $\text{Al}(\text{OH})\text{O}$, а при прокаливании – в оксид. Легко растворяется в кислотах и щелочах. В последнем случае образуются растворимые гидроксоалюминаты, содержащие ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ или $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Соли алюминия гидролизуются в растворах, вследствие этого некоторые соли слабых кислот (сульфид, карбонат) невозможно получить из водных растворов.

Многие соединения алюминия неустойчивы и при соприкосновении с водой выделяют легко воспламеняющиеся газы. Например: $(\text{AlH}_3)_n$ – полиалюмогидрид, Al_4C_3 – карбид, Al_4Si_3 – силицид, LiAlH_4 – алюмогидрид лития. Пыль алюмогидрида лития и сплав алюминия с ферросилицидами взрывоопасны. К взрывоопасным относят и многие органические соединения: трибутилалюминат $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, триэтилалюминат $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и др.

Алюминий – один из наиболее применяемых металлов в современной технике. Его используют как простое вещество, так и в многочисленных и разнообразных сплавах и соединениях. В частности, его сплавы с магнием применяют как конструкционный материал для низкотемпературных ядерных реакторов. Алюминий, являясь хорошим проводником электричества, применяется для изготовления электрических кабелей, в различных электротехнических приборах.

Путем прессования спеченного алюминиевого порошка (САП) начали получать материалы, отличающиеся высокой жаропрочностью. Спеченный алюминиевый порошок применяют при изготовлении облочков для урановых стержней, используемых в ядерных реакторах.

Алюминиевые сплавы подразделяют на деформируемые и литейные. Деформируемые отличаются высокой пластичностью и механической прочностью, но коррозионная стойкость их сравнительно невелика (дюралюмин). Литейные сплавы содержат легирующие добавки больше предельной растворимости. Из них готовят различные фасонные отливки. Алюминиевые сплавы применяют в самолетостроении, судостроении, ракетостроении, промышленном и гражданском строительстве, химической промышленности.

Алюминий не токсичен для человека и животных и находит широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности для

упаковки продуктов и препаратов. Но пыль алюминия и его оксида поражают главным образом легкие и слизистые оболочки носа, рта и глаз. Накопление алюминия в костях при недостатке кальция приводит к их разрушению, а также к развитию заболеваний ЦНС.

Легкие сплавы – это конструкционные материалы на основе легких металлов: алюминия, магния, титана, бериллия. Легкие сплавы обладают высокой удельной прочностью, хорошими высокотемпературными механическими свойствами; применяются в самолетостроении, ракетостроении, судостроении, ядерной энергетике, строительстве, производстве бытовых изделий.

К алюминиевым сплавам относят литейные сплавы алюминия с кремнием, сплавы для литья под давлением алюминия с магнием, самозакалывающиеся сплавы повышенной прочности алюминия с медью. Алюминиевые сплавы экономичны, легкодоступны, прочны при низких температурах, легко обрабатываются.

Магниевые сплавы характеризуются высокой удельной прочностью, хорошими литейными свойствами, обрабатываются резанием. Однако сплавы на основе алюминия и магния не могут применяться при высоких температурах и в агрессивных средах.

Предел прочности и модуль упругости титановых сплавов выше, чем у алюминиевых и магниевых сплавов. Плотность титановых сплавов больше, чем у других легких сплавов, по удельной прочности они уступают только бериллиевым. Электрическая проводимость и коэффициент теплопроводности титановых сплавов малы, они стойки к износу и истиранию, а их усталостная прочность гораздо выше, чем у магниевых сплавов.

Для исследования металлов и сплавов используют разнообразные методы, которые позволяют определять их свойства, строение и состав. Для определения состава сплавов служат химический (качественный и количественный), спектральный и рентгеноструктурный анализы. Целью качественного анализа является определение состава (компонентов) исследуемого образца, а количественного – определение количества (например, масс. %) составных частей сплава. Обычно качественный анализ предшествует количественному. Качественное определение в химическом анализе осуществляют путем проведения специфических реакций либо на поверхности металла, либо в растворе, содержащем катионы металла. В результате протекания этих реакций наблюдается изменение окраски раствора или поверхности, образование осадков различных цветов или выделение газообразных веществ. Такие реакции называют качественными реакциями, а реактивы – качественными реагентами.

Лекция 19. ТЯЖЕЛЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МЕТАЛЛЫ

- 19.1. Принципы классификации.
- 19.2. Классификация и маркировка сталей.
- 19.3. Классификация сталей по качеству.
- 19.4. Классификация сталей по назначению.
- 19.5. Чугуны.
- 19.6. Маркировка чугунов.

19.1. Принципы классификации

В мире производят тысячи различных сплавов. Их многообразие обусловлено многообразием потребностей: под различное применение должны быть произведены сплавы различного состава. В одних случаях можно использовать углеродистые стали, в которых основными компонентами являются Fe и C. В других случаях требуются стали, легированные различными компонентами для достижения специальных или особых свойств (легирование – это процесс введения в состав сплава определенных химических элементов для улучшения физических и химических свойств; сплав, подвергшийся легированию, называют легированным). В иных случаях необходимо использовать сплавы на основе меди, алюминия или других цветных металлов. Однако не существует единой всемирной системы маркировки производимых и используемых в мире сплавов. На территории постсоветского пространства составы и свойства сплавов различных марок регламентируют по ГОСТам и ТУ, в европейских странах действуют стандарты EN и DIN (Германия), в США – стандарты AISI, ASTM, ASME, в Японии – JIS. При сравнении этих стандартов можно найти аналоги сталей и сплавов, производимые в разных странах. Как правило, они являются конструкционными материалами. Конструкционные материалы – это материалы, из которых изготавливают детали машин и сооружений (конструкций). К тяжелым металлам относят: Cu, Ni, Pb, Hg, Co, Cd, все благородные и многие тугоплавкие металлы. Все конструкционные металлы, за исключением железа и сплавов на его основе (сталь, чугун), относят к цветным или «нежелезным», металлам.

Цветные металлы характеризуются широкой гаммой физико-химических и механических свойств. Наряду с легкоплавкими (свинец) и легкими (магний) среди них немало тугоплавких и тяжелых (вольфрам, молибден) Одни из них обладают высокой электрической

проводимостью и теплопроводностью (серебро, медь, алюминий), другие характеризуются низкими электрической проводимостью и теплопроводностью (титан, нихром и др.).

Сплавы железа – сталь и чугун являются основными металлическими материалами, используемыми в различных отраслях народного хозяйства.

Наиболее универсальным и широко используемым материалом является сталь. Кроме перечисленных требований, стали должны иметь и хорошие технологические свойства: легко обрабатываться давлением (многие изделия получают прокаткой, ковкой или штамповкой), а также хорошо обрабатываться на металлорежущих станках, хорошо свариваться. В ряде случаев от сталей требуется высокая коррозионная стойкость или жаропрочность и т. д.

Достоинством сталей является возможность получать в них нужный комплекс свойств, изменяя их состав и обработку.

19.2. Классификация и маркировка сталей

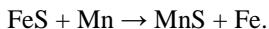
Все стали можно разделить на две группы – углеродистые и легированные. Углеродистые стали являются основным конструкционным материалом, который используют в различных областях промышленности. Эти стали проще в производстве и значительно дешевле легированных. Но углеродистые стали – это не только сплав железа с углеродом, это сплав сложного химического состава. Поэтому свойства таких сталей определяются и количеством углерода, и содержанием присутствующих в них примесей, которые взаимодействуют и с железом, и с углеродом.

В углеродистой стали механические свойства зависят главным образом от содержания углерода. С увеличением содержания углерода в стали увеличивается количество цементита и соответственно уменьшается количество феррита, т. е. увеличиваются прочность и твердость и уменьшается пластичность. Прочность повышается только до 1 % углерода, а при более высоком содержании его она начинает уменьшаться. Происходит это потому, что образующаяся по границам зерен в заэвтектоидных сталях сетка вторичного цементита уменьшает прочность стали.

Кроме углерода в стали обязательно присутствуют еще другие элементы.

Марганец и кремний вводят в процессе выплавки в сталь для ее раскисления, т. е. для удаления закиси железа, поэтому их также назы-

вают технологическими примесями. Кроме того, марганец способствует уменьшению содержания сульфида железа FeS в стали:



Марганец и кремний растворяются в феррите, повышая его прочность; марганец может также растворяться и в цементите. Углеродистые стали обычно содержат до 0,7–0,8 % Mn, до 0,5 % Si.

Сера – вредная примесь, которая попадает в сталь главным образом с исходным сырьем – чугуном. Сера нерастворима в железе, она образует с ним соединение FeS – сульфид железа. При взаимодействии с железом образуется эвтектика (Fe-FeS) с температурой плавления 988 °С. Поэтому при нагреве стальных заготовок для пластической деформации выше температуры 900 °С сталь становится хрупкой. При горячей пластической деформации заготовки разрушаются. Это явление называют красноломкостью. Одним из способов уменьшения влияния серы является введение марганца. Соединение MnS плавится при температуре 1620 °С, эти включения пластичны и не вызывают красноломкости. Содержание серы в сталях допускается не более 0,06 %.

Фосфор попадает в сталь главным образом также с исходным чугуном, использованным для выплавки стали. До 1,2 % фосфора растворяется в феррите, уменьшая его пластичность. Фосфор обладает большой склонностью к ликвации, поэтому даже при незначительном среднем количестве фосфора в отливке всегда могут образовываться участки, богатые фосфором. Располагаясь вблизи границ зерен, фосфор повышает температуру перехода в хрупкое состояние, т. е. вызывает хладноломкость. Поэтому фосфор, как и сера, является вредной примесью, содержание его в углеродистой стали допускается не более 0,050 %. Чем больше углерода в стали, тем сильнее влияние фосфора на ее хрупкость. Содержание серы и фосфора в стали зависит от способа ее выплавки.

Газообразные примеси – это присутствующие в стали газы – азот, кислород, водород – ввиду сложности определения их количества. Газы попадают в сталь при ее выплавке. В твердой стали они могут присутствовать, либо растворяясь в феррите, либо образуя химические соединения (нитриды, оксиды). Газы могут находиться и в свободном состоянии в различных несплошностях. Даже в очень малых количествах азот, кислород и водород сильно ухудшают пластические свойства стали. Содержание их допускается 10^{-2} – 10^{-4} %. В результате вакуумирования стали их содержание уменьшается, свойства улучшаются.

Случайной примесью может быть любой элемент (медь, алюминий, вольфрам, никель), который попал в шихту вместе с металлоломом или чугуном при выплавке стали. Содержание этих элементов ниже тех пределов, когда их вводят специально как легирующие добавки.

Специальные примеси – это элементы, специально вводимые в сталь для получения каких-либо заданных свойств. Такие элементы называют легирующими, а стали, их содержащие, – легированными сталями.

Содержание легирующих элементов в сталях может изменяться в очень широких пределах. Сталь считают легированной хромом или никелем, если содержание этих элементов составляет 1 % или более. При содержании ванадия, молибдена, титана, ниобия и других элементов более 0,1–0,5 % стали считают легированными этими элементами. Сталь является легированной и в том случае, если в ней содержатся только элементы, характерные для углеродистой стали, марганец или кремний, но их количество должно превышать 1 %.

В конструкционных сталях легирование осуществляют с целью улучшения механических свойств – прочности, пластичности и т. д. Кроме того, легирующие элементы изменяют физические, химические и другие свойства стали. Нужный комплекс свойств достигается не только легированием, но и рациональной термической обработкой, в результате которой получается необходимая структура. Как правило, легирующие элементы существенно увеличивают стоимость стали, а некоторые из них к тому же являются дефицитными металлами, поэтому добавление их в сталь должно быть строго обосновано.

Существует несколько классификаций, позволяющих систематизировать стали, что упрощает поиск нужной марки стали с учетом ее свойств. Стали классифицируют по химическому составу, способу выплавки, структуре в отожженном или нормализованном состоянии, по качеству и назначению.

Классификация по химическому составу

По химическому составу прежде всего все стали можно разделить на две большие группы: углеродистые и легированные. В свою очередь легированные стали в зависимости от числа легирующих элементов подразделяют на трехкомпонентные (содержат кроме железа и углерода один какой-либо легирующий элемент), четырехкомпонентные и т. д. Более удобной является классификация с указанием легирующих

элементов: стали хромистые, хромоникелевые, хромоникельмолибденовые и т. д.

По степени легирования, т. е. по содержанию легирующих элементов, стали условно подразделяют на низколегированные (содержат в общем 2,5–5 % легирующих элементов), среднелегированные (до 10 %) и высоколегированные (более 10 %).

Классификация по способу выплавки

Углеродистые стали выплавляют главным образом мартеновским и кислородно-конверторным способами. Наиболее качественную углеродистую сталь выплавляют в электрических дуговых печах. В зависимости от степени раскисления при выплавке стали могут быть спокойными (сп), полуспокойными (пс) или кипящими (кп), что и указывают в марке. Спокойные, полуспокойные и кипящие стали при одинаковом содержании углерода имеют практически одинаковую прочность. Главное их различие заключается в пластичности, которая обусловлена содержанием кремния. Содержание кремния в спокойной стали составляет 0,15–0,35 %, в полуспокойной – 0,05–0,15 %, в кипящей – <0,05 %. Легированные стали выплавляют только спокойными в печах мартеновских или электрических.

В результате уменьшения содержания кремния в феррите кипящих сталей они становятся мягкими, поэтому кипящая сталь хорошо штампуются в холодном состоянии (например, для изготовления деталей глубокой вытяжкой). Но из-за большого содержания газов, особенно азота, кипящие стали склонны к деформационному старению. Кроме того, большое содержание кислорода в этой стали повышает порог хладноломкости, кипящие стали становятся хрупкими уже при температуре –10 °С, в то время как спокойные стали, содержащие одинаковое количество углерода, могут работать до температуры –40 °С. Они более склонны к зональной ликвации. Это наиболее дешевые стали, но качество металла низкое, поэтому их используют для изготовления неотчетливых деталей и конструкций.

Классификация по структуре

По структуре в отожженном состоянии стали разделяют на доэвтектоидные, эвтектоидные и заэвтектоидные. Легированные стали, кроме того, могут быть ферритного, аустенитного и ледебуритного классов.

К ферритному классу относят стали, в которых при малом содержании углерода имеется большое количество ферритообразующих легирующих элементов, например хрома. К ледобуритному классу относят стали с большим содержанием углерода и карбидообразующих элементов, в результате чего в их структуре имеются первичные карбиды – легируемый ледобурит.

По структуре после охлаждения на воздухе легируемые стали разделяют на три основных класса: перлитный, мартенситный и аустенитный (структуру во всех случаях определяют по образцам небольшого сечения, диаметром до 25 мм). Ранее было отмечено, что легирующие элементы увеличивают устойчивость аустенита в перлитной области и понижают температуру мартенситного превращения. Поэтому при одинаковой скорости охлаждения до комнатных температур при различном содержании легирующих элементов и углерода получаются различные структуры.

Обычно в качестве инструментальных используют стали с повышенным содержанием углерода (0,75–1,3 %). Они отличаются высокой твердостью и прочностью. Из них изготавливают сверла, метчики, развертки, а также пуансоны и матрицы штампов для холодной штамповки. Недостатком углеродистых инструментальных сталей является их низкая теплостойкость – при нагреве этих сталей в закаленном состоянии до температуры выше 200 °С их твердость снижается, поэтому в этих случаях целесообразно применять легируемые инструментальные стали. Примеры маркировки углеродистых инструментальных сталей: У8 – инструментальная углеродистая сталь со средним содержанием углерода 0,8 %, качественная, спокойная; У12А – инструментальная углеродистая сталь со средним содержанием углерода 1,2 %, высококачественная, спокойная. Буквенные обозначения химических элементов, входящих в состав легируемых сталей, приведены в табл. 19.1.

В маркировке легируемой стали первое число показывает содержание углерода: для конструкционных сталей – в сотых долях процента, для инструментальных – в десятых долях процента. Если число впереди букв отсутствует, то содержание углерода составляет примерно 1,0 %. Затем следуют буквы русского алфавита, обозначающие легирующий элемент. За буквой стоит цифра, указывающая содержание данного элемента в процентах. Если за буквой цифры нет, это означает, что содержание легирующего элемента составляет около 1,0 %. Буква «А» впереди марки означает автоматную сталь, т. е. сталь для механической обработки на станках-автоматах с короткой дискретной

стружкой. Если буква «А» стоит в конце марки, это значит, что сталь высококачественная. Например, марка 35Х3Н5 обозначает конструкционную легированную качественную сталь, содержащую около 0,35 % углерода, 3 % хрома, 5 % никеля, остальное – железо. 9ХВГА – инструментальная легированная высококачественная сталь, содержащая 0,9 % углерода, по 1 % хрома, вольфрама и марганца. Некоторые группы сталей содержат дополнительные обозначения: марки шарикоподшипниковых сталей начинаются с буквы «Ш», быстрорежущих – «Р». Так, ШХ15 – шарикоподшипниковая сталь, содержащая 1 % углерода, 1,5 % хрома (в маркировке шарикоподшипниковых сталей цифра указывает содержание хрома в десятых долях процента). РВ5М5 – быстрорежущая сталь, содержащая 1 % углерода, 5 % вольфрама, 5 % молибдена.

Таблица 19.1. Буквенные обозначения легирующих элементов

| Обозначение | Химический элемент | Наименование |
|-------------|--------------------|--------------|
| Х | Cr | Хром |
| С | Si | Кремний |
| Т | Ti | Титан |
| Д | Cu | Медь |
| В | W | Вольфрам |
| Г | Mn | Марганец |
| Ф | V | Ванадий |
| Р | B | Бор |
| А | N | Азот |
| Н | Ni | Никель |
| К | Co | Кобальт |
| М | Mo | Молибден |
| Б | Nb | Ниобий |
| Е | Se | Селен |
| Ц | Zr | Цирконий |
| Ю | Al | Алюминий |

19.3. Классификация сталей по качеству

В основе классификации сталей по качеству лежит содержание вредных примесей – серы и фосфора. Различают углеродистую сталь обыкновенного качества, сталь качественную конструкционную и сталь высококачественную.

Сталь обыкновенного качества содержит повышенное количество серы (до 0,05 %) и фосфора (до 0,04 %, Ст0 до 0,07 % Р). Эти стали

выплавляют преимущественно в больших мартеновских печах скрап-рудным процессом или в кислородных конверторах. Обозначение марок стали буквенно-цифровое: буквы Ст означают «сталь», цифры от 0 до 6 – условный номер марки, например Ст0, Ст2, ..., Ст6. Степень раскисленности стали обозначают буквами кп, пс и сп. Кипящими выплавляют стали марок Ст0 – Ст4, полуспокойными и спокойными могут выплавляться все марки сталей от Ст1 до Ст6.

Сталь подразделяют на три группы: А, Б и В. В марках указывают только группы Б и В, например Ст2кп (сталь 2, группы А, кипящая); Б Ст3кп (сталь 3, группы Б, кипящая); В Ст3пс (сталь 3, группы В, полуспокойная); В Ст4сп (сталь 4, группы В, спокойная) и т. п. С увеличением номера стали прочность увеличивается, а пластичность уменьшается.

Химический состав стали группы А не регламентируют, его только указывают в сертификатах металлургического завода-изготовителя. Стали этой группы обычно заказчики используют в состоянии поставки, поэтому их поставляют по механическим свойствам (σ_B , σ_T и δ).

Стали группы Б поставляют по химическому составу, так как эти стали в дальнейшем обычно подвергают различной обработке (ковке, сварке, термической обработке) с целью получения нужного заказчику комплекса механических свойств.

Стали группы В поставляют по химическому составу и механическим свойствам – по нормам для сталей групп А и Б.

Углеродистая сталь обыкновенного качества – недорогая и во многих случаях удовлетворяет требованиям по механическим свойствам, предъявляемым к металлу. Ее выплавка составляет около 80 % всего производства углеродистых сталей.

В *качественных сталях* максимальное содержание вредных примесей составляет не более 0,04 % серы и 0,04 % фосфора. Качественная сталь менее загрязнена неметаллическими включениями и имеет меньшее содержание растворенных газов. Поэтому при примерно одинаковом содержании углерода качественные стали имеют более высокую пластичность и вязкость по сравнению со сталями обыкновенного качества, особенно при низких температурах. Качественные углеродистые стали поставляют по химическому составу и по механическим свойствам. Марки сталей обозначают цифрами, указывающими среднее содержание углерода в сотых долях процента (пределы по углероду составляют 0,07–0,08 % для одной марки), степень раскисленности – буквами пс, кп (спокойные качественные стали маркируют без индекса). Например, сталь 10 кп (0,10 % углерода, кипящая), сталь 30пс (0,30 %

углерода, полуспокойная), сталь 45 (0,45 % углерода, спокойная) и т. д. Качественные углеродистые стали поставляют заказчику в различном состоянии: без термической обработки, после нормализации, различной степени пластической деформации и т. д.

В *высококачественных сталях* стремятся получить минимально возможное содержание серы и фосфора ($S < 0,035 \%$ и $P < 0,035 \%$). Поскольку при этом стоимость стали существенно увеличивается, конструкционные углеродистые стали редко выплавляют высококачественными. Легированные стали выплавляют только качественными, а чаще – высококачественными. Для обозначения марок легированных сталей в СССР принята буквенно-цифровая система. Марка стали обозначается сочетанием букв и цифр. Для конструкционных марок стали первые две цифры показывают среднее содержание углерода в сотых долях процента. Содержание легирующих элементов, если оно превышает 1 %, ставят после соответствующей буквы в целых единицах. Например, сталь марки 18ХГТ содержит около 0,18 % С; 1 % Cr; 1 % Mn и около 0,1 % Ti; марки 12ХНЗ – 0,12 % С; 1 % Cr и 3 % Ni.

Нестандартные стали обозначают различным образом. Наиболее часто встречается обозначение буквами ЭИ и ЭП и номером. Такая маркировка показывает, что сталь выплавлена на заводе «Электросталь» (буква «Э»), сталь исследовательская (буква «И») или пробная (буква «П»), например, стали ЭИ395, ЭИ347, ЭП398 и т. д. Состав таких сталей приведен в справочниках.

Особо высококачественными выплавляют только легированные стали и сплавы. Они содержат не более 0,015 % серы и 0,025 % фосфора. К ним предъявляют повышенные требования и по содержанию других примесей.

19.4. Классификация сталей по назначению

По назначению стали подразделяют на три основные группы: конструкционные, инструментальные и с особыми свойствами. В основу классификации первых двух групп положено содержание углерода. Стали, содержащие углерода до 0,25 %, используют как котельные, строительные и для деталей машин, подвергаемых цементации. Низкое содержание углерода в котельных и строительных сталях обусловлено тем, что детали котлов и строительных конструкций соединяют сваркой, а углерод ухудшает свариваемость.

Для *деталей машин*, испытывающих ударные нагрузки, используют стали, содержащие 0,30–0,50 % С (сталь 35, сталь 40, сталь 45, сталь 40ХН и т. д.). Эти стали подвергают термической обработке – закалке с последующим высокотемпературным отпуском (улучшению).

Для *пружин и рессор* используют стали, содержащие 0,50–0,70 % С. Эти стали также применяют только после соответствующей термической обработки.

Стали, содержащие 0,7–1,5 % С, используют для изготовления ударного и режущего инструмента. Углеродистые стали маркируют У7, У8, У13, где буква У обозначает углеродистую сталь, а число показывает содержание углерода в десятых долях процента, т. е. сталь У10 содержит 1 % С. Эти стали иногда выплавляют высококачественными и тогда их маркируют У10А или У8А и т. п. У инструментальных легированных сталей содержание углерода также обозначают в десятых долях процента, например сталь марки 9ХС содержит 0,9 % С; 1 % Сг и 1,4 % Si. Если углерода больше 1 %, то цифры не указывают, например стали ХВГ, ХГ и т. д.

Стали и сплавы с особыми свойствами. К этой группе относят стали, коррозионностойкие, нержавеющие и кислотоупорные; жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы; с особыми магнитными свойствами и т. д.

Строительные стали. Так как детали строительных конструкций соединяют сваркой, то основным требованием к строительным сталям является хорошая свариваемость. Поэтому строительные стали содержат углерода до 0,25 %. При более высоком содержании углерода в зонах, нагретых при сварке до температур выше критических, возможно образование структуры мартенсита. В этом случае наблюдается объемный эффект, что способствует образованию холодных трещин в зонах около сварных швов. Кроме того, углерод, расширяя интервал кристаллизации металла шва, способствует образованию горячих трещин в металле шва.

В качестве строительных сталей используют главным образом углеродистые стали обыкновенного качества марок Ст3, Ст4, имеющие предел текучести 20–27 кгс/мм².

Прочность строительных сталей повышается в результате легирования. Поскольку строительную сталь используют в больших количествах, то целесообразно вводить в ее состав дешевые легирующие элементы. Такими элементами являются марганец и кремний. Низколегированная строительная сталь содержит до 1,75 % Mn и до 0,7 % Si. Предел текучести увеличивается до 36–38 кгс/мм².

Низколегированные строительные стали кроме улучшения механических свойств имеют еще одно преимущество – пониженную критическую температуру перехода в хрупкое состояние. Эти стали могут работать при температуре до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, а стали 10ХСНД и 15ХСНД, легированные дополнительно никелем и медью, и до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пружинно-рессорные стали. Основное требование к материалам, используемым для изготовления пружин, рессор, торсионных валиков и т. д., – сохранение в течение длительного времени упругих свойств. Пружинные стали должны иметь высокий предел упругости $\sigma_{\text{уп}}$, высокое сопротивление разрушению S_k и усталости при пониженной пластичности. Термически упрочняемые пружинно-рессорные стали обычно содержат 0,5–0,7 % С. Для менее ответственных пружин и пружин с мелким сечением витков применяют углеродистые стали по ГОСТ 1050-74. Для пружин более ответственного назначения и при большем сечении витков применяют легированные пружинные стали. Для повышения выносливости пружин и рессор широко применяют дробеструйную обработку.

Чаще всего пружинные стали легируют кремнием. Задерживая распад мартенсита при отпуске и упрочняя феррит, кремний создает высокое значение предела упругости. Кремнемарганцовистые и хромомарганцовистые стали (55СГ, 50ХГ и др.) имеют хорошую прокаливаемость, и их применяют для изготовления пружин из прутков диаметром до 25 мм. Для крупных наиболее ответственных пружин применяют стали 65С2ВА, 60С2ХФА.

Режим термической обработки назначают в зависимости от состава стали и условий работы пружин. Наиболее высокая упругая прочность достигается в результате среднего отпуска на троостит.

Шарикоподшипниковые стали. Детали шарикоподшипников (кольца, шарики, ролики) в процессе работы испытывают высокие удельные переменные нагрузки. Поэтому стали, используемые для их изготовления, должны иметь высокую прочность, износостойкость и высокий предел выносливости. Кроме того, к шарикоподшипниковым сталям предъявляют высокие требования по содержанию неметаллических включений (сульфидных, оксидных), макро- и микрополостей, ликвации, размеру и расположению карбидных включений. Это обусловлено характером работы шарикоподшипников. Указанные дефекты являются концентраторами напряжений, особенно если они находятся в поверхностных слоях деталей. Кроме того, при работе подшипников возможно выкрашивание неметаллических включений, что резко снижает долговечность подшипника.

Для изготовления шариковых и роликовых подшипников применяют высокоуглеродистую сталь, легированную хромом. Маркировку ШХ следует расшифровывать как шарикоподшипниковую хромистую. Цифра показывает среднее содержание хрома в десятых долях процента. Шарики и ролики небольших диаметров изготавливают из стали ШХ9. Из стали ШХ15 изготавливают шарики диаметром более 22,5 мм, ролики диаметром 15–30 мм, а также кольца всех размеров; ролики диаметром более 30 мм и кольца с толщиной стенки более 15 мм – из стали ШХ15СГ. Для изготовления деталей крупногабаритных подшипников, работающих при больших ударных нагрузках (например, подшипников прокатных станков), применяют цементуемую сталь марки 20Х2Н4А. При этом проводят глубокую цементацию, получая цементованный слой глубиной 5–10 мм.

Графитизированные стали. Графитизированные стали (ЭИ293, ЭИ336, ЭИ366) содержат повышенное количество углерода (до 1,75 %) и кремния (до 1,6 %). Кремний вводят как графитизирующий элемент. Часть углерода в этих сталях после графитизирующего отжига (напоминающего отжиг для получения ковкого чугуна) выделяется в виде графита. После термической обработки структура стали состоит из зернистого перлита с некоторым количеством мелких округлых включений графита. При неабразивном износе графит играет роль смазки, предотвращая сухое трение и схватывание. Кроме того, эти стали обладают антивибрационными свойствами. Графитизированную сталь применяют для изготовления штампов, матриц, коленчатых валов, шаров, лопастей дробеструйных аппаратов и т. д.

19.5. Чугуны

Чугуном называют железоуглеродистые сплавы, содержащие более 2 % углерода. Наиболее значительную часть выплавляемого чугуна перерабатывают в сталь, однако не менее 20 % его используют для изготовления литых деталей машин и других изделий. В практике машиностроения в большинстве случаев используют чугун с содержанием 2,5–4,0 % углерода. В промышленном чугуне, кроме углерода, обязательно содержатся кремний, марганец, сера и фосфор (в большем количестве, чем в стали).

Чугун отличается высокими литейными свойствами, изделия из него изготавливают различными методами литья. Из-за низкой пластичности чугун не подвергается обработке давлением. В зависимости от

формы выделения углерода чугуны подразделяют на белый, половинчатый и серый.

Белым называют такой чугун, в котором при нормальной температуре весь углерод находится в связанном состоянии, в основном в форме цементита. Такой чугун в изломе имеет белый цвет и металлический блеск.

Серым называют такой чугун, в котором весь углерод или большая его часть находятся в виде графита, а в связанном состоянии (в форме цементита) углерода содержится не более 0,8 %. Ввиду большого количества графита, входящего в состав такого чугуна, его излом имеет серый цвет.

В половинчатом чугуне часть углерода находится в форме графита, но при этом не менее 2 % углерода присутствует в форме цементита.

В ряде случаев находят применение детали, изготовленные из чугуна с отбеленной поверхностью. Основная масса металла в таких деталях имеет структуру серого чугуна и только в поверхностном слое почти весь углерод находится в форме цементита. Типичным примером являются прокатные валки для холодной прокатки листов. Наличие большого количества цементита придает валкам высокую поверхностную твердость и высокое сопротивление износу, что способствует получению листов с чистой поверхностью.

Структура чугунов существенно зависит от их химического состава и скорости охлаждения.

Химический состав. Кремний способствует графитизации чугуна. Кремний растворяется в Fe, образуя раствор замещения. Содержание кремния в чугунах колеблется от 0,5 до 4,5 %. Марганец препятствует графитизации, способствует получению в структуре чугуна цементита. Содержание марганца в чугунах – от 0,4 до 1,3 %. Сера в чугунах является нежелательным элементом. Она снижает жидкотекучесть, способствует отбеливанию чугуна, как и марганец. Содержание серы допускается не более 0,08–0,12 %. Фосфор в чугунах – полезная примесь, так как улучшает жидкотекучесть. Участки фосфидной эвтектики увеличивают твердость и износостойкость чугуна. Содержание фосфора в чугунах колеблется от 0,3 до 0,8 %. Иногда в чугуны вводят легирующие элементы (никель, хром, алюминий, молибден и т. д.), тем самым улучшая их свойства.

Кроме регулирования содержания углерода и кремния, необходимо также учитывать скорость охлаждения отливок. Известно, что быстрое охлаждение способствует получению белого чугуна, замедленное – серого чугуна.

В *серых литейных чугунах* обычно содержится до 3,8 % углерода. В форме цементита находится не более 0,8 % углерода, остальной углерод содержится в графитовых чешуйках, размер и форма которых зависят от состава чугуна и технологии отливки. Металлической основой серого чугуна является доэвтектоидная или эвтектоидная сталь. Структура металлической основы практически не влияет на пластичность серого чугуна (она во всех случаях остается чрезвычайно низкой), но оказывает влияние на его твердость. Графит имеет низкую механическую прочность. Места его залегания можно рассматривать как внутренние надрезы, нарушения сплошности. Удельный объем графита примерно в 3,5 раза больше удельного объема железа, поэтому при содержании в чугуне 3 % графита он занимает примерно 10 % объема. Механическая прочность серого чугуна в основном определяется количеством, формой и размерами включений графита. Мелкие, завихренной формы чешуйки графита меньше снижают прочность. Такая форма достигается путем модифицирования. Для серых чугунов в качестве модификаторов используют силикокальций, алюминий и ферросилиций. Модификаторы вводят в таком небольшом количестве, что они заметно не изменяют химического состава, но оказывают сильное влияние на процесс графитизации. Кроме того, они играют роль зародышевых центров выделения графита.

Серый чугун широко применяют в машиностроении. Это металл дешевый, недефицитный, с хорошей жидкотекучестью, малой усадкой. Он легко обрабатывается режущим инструментом, обладает хорошими антифрикционными и демпфирующими свойствами (графит выполняет роль смазки). По ГОСТ 1412-70 серые чугуны маркируют буквами СЧ и далее следуют числа предела прочности при растяжении и предела прочности при изгибе. Например, СЧ 12-28, СЧ 24-44, СЧ 32-52, СЧ 44-64. Чугуны до СЧ 18-36 используют для ответственных деталей: корпуса редукторов, подшипников, насосов, фундаментные плиты, строительные колонны и т. п. Чугуны, начиная с СЧ 21-40, используют для изготовления станин мощных станков, деталей металлургического оборудования, зубчатых колес и т. д.

В *высокопрочных чугунах* содержание углерода – около 3–3,6 %. Если использовать в качестве модификатора магний (до 0,5 % от массы отливки), который вводят перед разливкой в жидкий чугун, то выделяющийся графит приобретает шаровидную форму. Механические свойства чугуна в результате этого улучшаются: сильно повышается его пластичность и заметно увеличивается прочность.

Большая доля магния в газообразном состоянии удаляется из жидкого металла и лишь небольшая часть (около 0,05 %) усваивается чу-

чуном. Чугун с шаровидной формой включений графита называют высокопрочным чугуном и маркируют буквами ВЧ. Далее следуют числа – предел прочности при растяжении и относительное удлинение, например, ВЧ 38-17, ВЧ 60-2, ВЧ 120-4. Металлическая основа высокопрочного чугуна также может быть различной: феррит, феррит с перлитом и перлит.

Основной причиной высоких механических свойств магниевого чугуна является шаровидная форма графита. В сером чугуне пластинчатые выделения представляют собой внутренние «надрезы» с очень острыми краями. При нагружении материала у оснований этих надрезов возникает сильная концентрация напряжений, которые могут вызвать развитие острых трещин, являющихся продолжением графитовых включений. Полости шарообразной формы не создают такой неравномерности в распределении напряжений.

Благодаря хорошим механическим свойствам, из высокопрочного чугуна изготавливают ответственные детали, например коленчатые валы, зубчатые колеса, корпуса автомобильных моторов, крупные прокатные валки, корпуса паровых турбин и т. д.

Ковкие чугуны. Термин «ковкий чугун» является условным, поскольку изделия из него, так же, как и из любого другого чугуна, изготавливают не ковкой, а путем литья. В ковком чугуне графит находится в форме хлопьев. Такая форма графита и является основной причиной высоких прочностных и пластических характеристик ковкого чугуна. Производство ковкого чугуна, несмотря на значительную сложность технологии, было освоено намного раньше, чем высокопрочного чугуна. Состав ковкого чугуна выдерживается в довольно узких пределах: 2,2–3,0 % С; 0,7–1,5 % Si; 0,2–0,6 % Mn; <0,2 % Р и <0,1 % S.

Невысокое содержание углерода в ковком чугуне необходимо по двум причинам. Во-первых, для получения высоких прочностных характеристик следует уменьшить количество графитовых включений. Во-вторых, необходимо избегать выделения пластинчатого графита при охлаждении отливок в форме. Чугун такого состава после заполнения литейных форм быстро охлаждают и получают белый чугун со структурой перлит + ледебурит.

Наиболее трудоемкой и дорогостоящей операцией при производстве изделий из ковкого чугуна является отжиг, который продолжается иногда до 5 сут. Изделия для отжига укладывают на пол печи или упаковывают в ящики с песком для предохранения от окислительного действия печных газов (при этом продолжительность отжига увеличивается ввиду меньшей скорости нагрева).

Отжиг в печи в обычной, а также в нейтральной атмосферах, т. е. при упаковке изделий в коробки с песком, проводят при нагреве до температуры ≈ 950 °С, причем в результате выдержки изделий при данной температуре должен произойти полный распад всего избыточного цементита, находящегося в равновесии с аустенитом: $\text{Fe}_3\text{C} > 3\text{Fe} + \text{C}$. Кроме того, распаду цементита в ковком чугуна способствует находящийся в нем кремний. Процесс графитизации был описан ранее. Для того чтобы графитизация прошла полностью, необходимо особенно замедлить охлаждение чугуна в температурной области от 760 до 720 °С, т. е. в районе эвтектоидного превращения. В процессе этой выдержки происходит распад аустенита эвтектоидного состава на феррит и графит. Графит, получающийся в результате данного превращения, выделяется около тех хлопьев графита, которые образовались при распаде цементита.

В результате всех превращений структура ковкого чугуна будет состоять из зерен феррита и равномерно распределенных в объеме металла хлопьев графита. Поскольку в таком чугуна находится довольно много графита, излом получается темным и его называют *черносердечным*.

Если в районе эвтектоидного превращения отливки охлаждать несколько быстрее, то наряду с ферритом в его структуре будут присутствовать зерна перлита в большем или меньшем количестве. Регулируя скорость охлаждения, можно получить ковкий чугун, структура которого будет состоять из перлита + хлопья графита. Такой чугун называют перлитным ковким чугуном или *светлосердечным*.

Ковкий чугун маркируют буквами КЧ, и далее следуют цифры предела прочности и относительного удлинения, например КЧ30-6, КЧ63-2.

В последние годы появились различные варианты термической обработки при получении ковкого чугуна, преследующие одну цель – сокращение продолжительности отжига. Отжиг небольших деталей производят в солевых ваннах. В этом случае отливки быстрее и равномернее нагреваются, кроме того, можно увеличить температуру отжига, поскольку при таком нагреве среда не оказывает химического воздействия на поверхность отливок (обезуглероживания, окисления). Структуру перлитного ковкого чугуна получают за несколько часов.

Продолжительность отжига сокращается на 25–30 % и в том случае, если произвести модифицирование чугуна добавлением в ковш 0,015 % алюминия. В результате получается мелкозернистый аустенит, имеющий большую межзерновую поверхность, на которой зарожда-

ются и растут частицы графита. Одновременно с модифицированием осуществляют иногда и искусственное старение, заключающееся в предварительном нагреве отливок до температуры 350–450 °С с выдержкой до 6–7 ч. Такая обработка также способствует увеличению числа центров кристаллизации.

Предложен метод предварительной закалки отливок при температуре 850–950 °С. В результате закалки также увеличивается число центров выделения графита, что способствует ускорению превращения белого чугуна в ковкий. Продолжительность отжига отливок в этом случае сокращается до 20–25 ч, графит выделяется в виде мелких чешуек.

19.6. Маркировка чугунов

В общем смысле чугун – это сплав железа с углеродом при содержании углерода более 2,14 %, но менее 6,67 %. Существует много подвидов чугуна, основные из которых – серые чугуны с пластинчатым графитом, ковкие, высокопрочные, антифрикционные. «СЧ» – серый чугун. При маркировке, согласно ГОСТ 1412-85, буква «С» обозначает серый, «Ч» – чугун.

При написании обычно указывают с цифрами, обозначающими временное сопротивление разрыву σ_b , кгс/мм² (МПа · 10⁻¹), также называемое пределом прочности. Марки серых чугунов варьируются от СЧ15 до СЧ35.

Например: СЧ15 – серый чугун с временным сопротивлением разрыву $\sigma_b = 150$ МПа. «КЧ» – ковкий чугун (ГОСТ 1215-79). После буквенного обозначения также идут две группы цифр, обозначающие показатель предела прочности при растяжении (кгс/мм²) и относительное удлинение материала (%). Например: КЧ 35-10, КЧ 65-3. ВЧ – высокопрочный чугун (ГОСТ 7293-85). После буквенного обозначения следуют цифры, обозначающие величину минимального временного сопротивления при растяжении в кгс/мм². Например: ВЧ35, ВЧ100. ЧВГ – чугун с вермикулярным графитом (ГОСТ 28394-89). ВГ – обозначение формы графита (вермикулярный), цифры в марке – временное сопротивление разрыву σ_b , кгс/мм²: ЧВГ30, ЧВГ45. Антифрикционные чугуны относят к легированным чугунам. Для придания этим чугунам антифрикционных свойств используют хром, никель, медь, титан. Маркируют буквами «АЧ» – антифрикционный чугун; далее следует одна из букв: «С» – серый, «В» – высокопрочный, «К» – ковкий. Цифры обозначают порядковый номер сплава, согласно ГОСТ 1585-85. Например: АЧС-6, АЧВ-2, АЧК-2.

Лекция 20. ХИМИЯ ТОПЛИВА И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- 20.1. Энергетические характеристики топлив.
- 20.2. Особенности процесса горения топлив.
- 20.3. Горючая смесь и пределы ее воспламенения.
- 20.4. Контроль качества топлив и смазочных материалов на предприятиях АПК.
- 20.5. Классификация смазочных материалов, требования, предъявляемые к ним.

20.1. Энергетические характеристики топлив

Теплота сгорания. Основной энергетической характеристикой топлива является теплота, выделяющаяся при его сгорании. В ракетной технике под топливом понимают горючее и окислитель или их смесь. Когда речь идет о воздушно-реактивных двигателях, под топливом понимают только горючее. Окислителем является кислород воздуха окружающей среды. Смесь горючего и окислителя – это топливовоздушная смесь. При окислении компонентов топлива его химическая энергия превращается в тепловую. Теплотой сгорания топлив называют количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании 1 кг топлива в кислороде. Теплоту сгорания топлива, выраженную в килоджоулях на 1 кг топлива, называют массовой теплотой сгорания.

В лабораторных условиях теплоту сгорания топлива определяют путем сжигания пробы топлива в калориметре. Выделенную теплоту рассчитывают по нагреву воды в калориметрическом сосуде. В число продуктов полного сгорания топлива входит углекислый газ и вода. В калориметре вода конденсируется, выделяя при этом дополнительную теплоту в количестве ≈ 2500 кДж на 1 кг воды. Вычисленная таким образом теплота сгорания включает и теплоту конденсации воды.

Теплоту сгорания, включающую теплоту конденсации воды, называют *высшей теплотой сгорания* Q_v .

В большинстве тепловых двигателей продукты на выходе из двигателя имеют температуру существенно выше той, при которой происходит конденсация паров воды. Вода покидает двигатель в виде пара. Поэтому для оценки теплоты сгорания топлив в технике используют низшую теплоту сгорания Q_n , не учитывающую теплоту конденсации воды. *Низшей теплотой сгорания* называют количество теплоты, вы-

деляемое при сгорании 1 кг топлива, за вычетом теплоты, затрачиваемой на испарение воды, содержащейся в топливе до сгорания и образовавшейся при сгорании. Между высшей и низшей теплотой сгорания имеется зависимость:

$$Q_n = Q_v - 2500W,$$

где W – масса воды, образующейся при сгорании 1 кг топлива, кг.

Теплота сгорания топлив зависит от химического строения их молекул и от теплоты сгорания входящих в молекулы элементов. Авиационные топлива представляют собой жидкую смесь углеводородов, из которых наибольшей массовой теплотой сгорания обладает водород. Его теплота сгорания – 143000 кДж/кг, в то время как теплота сгорания углерода составляет всего 32500 кДж/кг. Следовательно, парафиновые углеводороды (C_nH_{2n+2}), доля водорода в которых максимальна, имеют и большую массовую теплоту сгорания по сравнению с нафтеновыми (C_nH_{2n}), ароматическими (C_nH_{2n-6}) и непредельными углеводородами. Существенно то, что при неполном сгорании и образовании вместо CO_2 оксида углерода CO , тепловой эффект реакции существенно меньше – выделяется только 10000 кДж/кг.

20.2. Особенности процесса горения топлив

Горение – это физико-химический процесс, основой которого является химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением теплоты и ярким свечением. Горючими элементами в составе углеводородных топлив являются углерод и водород. Окислителем в воздушно-реактивных двигателях – поршневых и газотурбинных служит кислород воздуха. Продуктами полного сгорания топлива, содержащего только атомы углерода и водорода, являются продукты окисления – углекислый газ CO_2 и вода H_2O .

Воспламенение происходит в результате протекания цепных реакций. Такая возможность имеется только в газовой среде. Поэтому жидкое топливо сначала должно превратиться в пар.

Воспламенение горючей смеси обеспечивается химически активными частицами, к которым относятся свободные атомы горючих веществ и окислителя, а также радикалами. Эти частицы возникают еще до появления пламени, при подогреве смеси электрической искрой, резким сжатием или иным способом.

Чтобы окисление происходило в форме горения, должны существовать условия для быстрого перемешивания активных частиц и раз-

ветвления цепей реакции. Такие условия есть только в газовой среде, их нет в жидких и твердых телах. Жидкое топливо должно сначала полностью испариться и перемешаться с воздухом, только после этого возможно его горение.

В камере сгорания газотурбинного двигателя для обеспечения устойчивого горения протекают следующие процессы:

- дробление топлива на капли;
- подвод теплоты для его испарения;
- перемешивание паров топлива с воздухом;
- подача топливно-воздушной смеси в зону горения.

Первоначальное воспламенение смеси в газотурбинных двигателях происходит при запуске двигателя. В процессе его работы в камере сгорания непрерывно происходит горение. Этим рабочий процесс ГТД существенно отличается от принципа действия поршневых двигателей.

Для обеспечения полного сгорания топлива в поршневом двигателе необходимо перевести его за короткий промежуток времени из жидкого состояния в парообразное и смешать с воздухом в определенном соотношении. Например, при частоте вращения коленчатого вала 100 с^{-1} (6000 об/мин) время на смесеобразование составляет около 0,01 с.

В зависимости от конструкции двигателя возможны два способа образования топливоздушной смеси. При первом способе частичное испарение бензина и перемешивание его с воздухом происходит в карбюраторе. Затем паровоздушный поток распределяется по цилиндрам. Вследствие неполного испарения бензина за короткий промежуток времени часть капель из паровоздушного потока оседает в виде жидкой пленки на стенках впускного трубопровода. Из-за разности в скоростях движения паров и жидкой пленки в цилиндры поступает горячая смесь, неоднородная по качеству и составу.

При втором способе бензин впрыскивается с помощью форсунок непосредственно в цилиндр. Оба метода использовались практически с момента создания двигателей с принудительным воспламенением. Система подготовки горючей смеси с помощью карбюратора отличалась относительной простотой, но она предъявляет достаточно высокие требования к испаряемости бензина.

Непосредственный впрыск бензина с помощью форсунок используется во многих современных автомобильных и авиационных двигателях. По сравнению с карбюраторными двигателями двигатели с непосредственным впрыском имеют ряд преимуществ. Топливо более равномерно распределяется по цилиндрам. Это дает возможность поддерживать

одинаковый состав смеси в цилиндрах, что повышает экономичность, вибрация и износ деталей уменьшаются. Снижается токсичность продуктов сгорания.

В поршневых двигателях в камере сгорания периодически происходит процесс воспламенения смеси паров топлива и воздуха. Причем в зависимости от способа воспламенения различают двигатели, работающие по циклу Отто, т. е. с принудительным воспламенением от искры, и двигатели, работающие по циклу Дизеля, с самовоспламенением при сжатии.

Основой рабочего процесса дизельных двигателей является цикл Дизеля. Степень сжатия в цикле существенно выше, чем в поршневых двигателях с принудительным воспламенением. Благодаря этой особенности дизельных двигателей эффективный коэффициент полезного действия η_e выше, а удельный расход топлива на 25–30 % ниже, чем у двигателей, работающих на бензине. В процессе сжатия сжимается воздух, а не смесь паров бензина и воздуха, топливо впрыскивается в камеру сгорания и самовоспламеняется.

20.3. Горючая смесь и пределы ее воспламенения

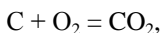
Воспламеняться и устойчиво гореть в камере сгорания двигателя может смесь паров топлива с воздухом только определенного состава. Различают три вида горючей смеси:

- горючая смесь теоретического состава;
- горючая смесь, обогащенная топливом;
- горючая смесь, обедненная топливом.

Горючей смесью теоретического состава (стехиометрической) называют такую смесь, в которой содержание кислорода или воздуха равно теоретически необходимому для полного сгорания топлива.

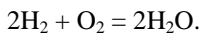
Количество кислорода, потребное для полного сжигания горючих компонентов смеси, можно определить по уравнению химической реакции горения.

Для сжигания 1 кг углерода, согласно уравнению реакции горения



необходимо 2,66 кг кислорода на 1 кг углерода.

На 1 кг водорода требуется 7,94 кг кислорода:



Если известен элементный химический состав топлива, то теоретически необходимое количество кислорода L_0 можно определить по формуле

$$L_0 = 2,66C + 7,94H - O,$$

где L_0 – теоретически необходимое количество воздуха на 1 кг топлива, кг;

C – содержание углерода в топливе, %;

H – содержание водорода в топливе, %;

O – содержание кислорода в топливе, %.

Можно принять, что 1 кг авиационного керосина состоит из 0,86 кг углерода и 0,14 кг водорода. Количество кислорода, необходимое для сгорания топлива такого состава, равно 3,4 кг.

Необходимое для горения количество воздуха можно рассчитать, зная, что содержание кислорода в воздухе составляет 23,1 % по массе. Следовательно, необходимое количество воздуха, $L = L_0 / 0,231$, т. е. в 4,33 раза больше потребного количества кислорода.

Для углеводородных топлив в зависимости от состава теоретически необходимое количество воздуха составляет от 14,7 кг/кг (бензин) до 17,2 кг/кг (метан). В реальных условиях эксплуатации двигателей количество окислителя в горючей смеси отличается от теоретически необходимого.

Отличие состава смеси от теоретического оценивается коэффициентом избытка воздуха (окислителя). Коэффициентом избытка воздуха $\acute{\alpha}$ называют частное от деления количества воздуха, действительно приходящегося на 1 кг топлива в смеси на теоретически необходимое количество воздуха. Следовательно, коэффициент избытка воздуха $\acute{\alpha}$ определяется из равенства

$$\acute{\alpha} = L_d / L_T,$$

где L_d – действительно взятое для сгорания количество воздуха на 1 кг топлива, кг;

$L_T (L_0)$ – теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания 1 кг топлива, кг.

При $\acute{\alpha} = 1$ (теоретический или стехиометрический состав горючей смеси) обеспечивается полное сгорание топлива, образуются только продукты полного сгорания.

Горючая смесь называется «богатой» (обогащенной топливом), когда количество расходуемого воздуха ниже теоретически необходимо-

го ($\alpha < 1,0$). При работе на богатой смеси из-за недостатка окислителя происходит неполное сгорание топлива.

Горючая смесь называется «бедной» (обедненной топливом), если $\alpha > 1,0$.

Горение возможно в достаточно узком диапазоне по α , приблизительно при $0,8 < \alpha < 1,15$. Различают высший и низший пределы воспламеняемости топливовоздушной смеси. Высший предел воспламеняемости соответствует такому содержанию топлива в окислителе (воздухе), при котором дальнейшее его увеличение делает смесь невоспламеняющейся. Низший предел воспламеняемости смеси есть такое содержание топлива в окислителе (воздухе), при котором смесь делает невоспламеняемой дальнейшее уменьшение топлива в смеси.

20.4. Контроль качества топлив и смазочных материалов на предприятиях АПК

Правила проведения контроля качества (сертификации) нефтепродуктов, введенные в действие с 1999 г., устанавливают, что организации нефтепродуктообеспечения (нефтебазы), получающие нефтепродукты, сертифицируют их по схемам сертификации. Схемы сертификации предусматривают проведение испытаний образцов смазочных материалов, взятых у продавца или изготовителя продукции. За качеством производимой и реализуемой продукции в нашей стране строго наблюдает Межведомственная комиссия по допуску к производству и применению топлив, масел, смазок и специальных жидкостей. Вместе с тем качество реализуемых и используемых топлив и смазочных масел остается достаточно низким. Качество нефтепродуктов весьма далеко от идеала. Причин данной ситуации несколько. В первую очередь – коммерциализация предприятий, реализующих топливо и смазочные масла, низкий уровень организации хранения, отсутствие базы и средств контроля качества приобретаемых топлив и масел и т. д. Перед сельскохозяйственным производителем стоит вопрос, каким образом исключить значительные затраты средств на приобретение и использование недоброкачественных нефтепродуктов, влекущих выход из строя сельскохозяйственной техники. Рассмотрим несколько схем приобретения и использования нефтепродуктов, значительно снижающих риск аварийного износа машин по причине недоброкачественности топлив и смазочных масел. Основными нефтепродуктоснабжающими органами являются областные и районные нефтебазы. Они отпускают

нефтепродукты хозяйствам в предоставленный ими транспорт (автоцистерны) или в бочки. При этом нефтепродуктоснабжающая организация обязана представить покупателю (хозяйству) сертификат качества. Все областные и некоторые районные нефтебазы имеют возможность провести контроль, а результаты физико-химического анализа топлива или масла приложить дополнительно к сертификату качества. В этом случае значительно снижается риск приобретения недоброкачественного продукта. Рыночные отношения, демократические преобразования в сфере экономики, производства и торговли явились отправной точкой для образования многочисленных предприятий, занимающихся сервисным снабжением сельскохозяйственных производителей нефтепродуктами. Ряд фирм и предприятий занимается доставкой нефтепродуктов «центровозами» непосредственно в хозяйства. В этих случаях практически всегда у продавца имеется сертификат качества на нефтепродукты. Но, как показывает анализ, в 30 % случаев масло или топливо не соответствует показателям ГОСТ и ТУ. Пока отсутствуют органы, регламентирующие и эффективно контролирующиеся такого рода предпринимательскую деятельность, необходимо быть очень осторожными при приобретении ТСМ с «центровозов». До осуществления слива необходимо отобрать пробу нефтепродукта объемом 0,5 л и отправить ее в ближайшую районную или областную лабораторию для анализа основных физико-химических показателей. Если хозяйство оснащено экспресс-лабораторным оборудованием, то возможно проведение анализа на месте. В случае необходимости более точного определения марки масла (например, М – 10Г2 или М – 10Г2к) необходим расширенный лабораторный анализ. Приобретением смазочных материалов должен заниматься специалист, владеющий элементарными знаниями марок масел и топлив, их свойств и направлением использования. В хозяйствах это, как правило, заведующий нефтебазой или инженерно-технический работник, занимающийся вопросами эксплуатации техники. Залив нефтепродукта необходимо производить только в чистые емкости. Не допускается заправка масла в емкость (автоцистерну), где осталось хотя бы небольшое количество бензина или дизельного топлива. После доставки масла или топлива на нефтесклад хозяйства слив его допускается производить только в чистые резервуары. Контроль за дальнейшим хранением, качеством и отпуском возлагается на специалиста нефтесклада хозяйства. Достаточно эффективной мерой рационального использования смазочных материалов является организация в хозяйстве службы экспресс-

контроля качества топлива и масел. Приведем несколько методов и средств экспресс-контроля качества топлив и масел, которые могут быть приняты для реализации в сельскохозяйственных предприятиях.

Одной из характерных особенностей жидкостей является способность изменять свою форму под действием внешних сил. Это свойство жидкости объясняется подвижностью (скольжением) ее молекул относительно друг друга.

Вязкость – это свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одного слоя относительно другого.

Количественно вязкость оценивается динамической вязкостью (коэффициентом внутреннего трения) и кинематической вязкостью. Кинематическая вязкость характеризует текучесть жидкости под действием собственного веса. Характерной особенностью внутреннего трения является то, что оно наблюдается не на границе твердого тела и жидкости, а во всем объеме жидкости.

Для «ньютоновских» жидкостей, представляющих собой индивидуальные вещества, молекулярно-дисперсные смеси или растворы, внутреннее трение (вязкость) при данных значениях температуры и давления является постоянным физическим свойством. Большинство жидких нефтепродуктов в широком температурном диапазоне можно рассматривать как «ньютоновские» жидкости.

Основной закон вязкого течения установил И. Ньютон в 1647 г. Формулировка динамической вязкости впервые была введена врачом Пуазейлем в 1842 г. при изучении процессов циркуляции крови в кровеносных сосудах. Динамическая вязкость характеризуется величиной коэффициента η , входящего в формулу Ньютона:

$$F = \eta S dv / dx.$$

Как следует из этого уравнения,

$$\eta = F / (S dv / dx),$$

где F – сила сопротивления, Н;

S – площадь слоя жидкости, m^2 ;

dv / dx – поперечный градиент скорости, c^{-1} .

Таким образом, размерность динамической вязкости – ньютон-секунда на квадратный метр, или паскаль-секунда. Паскаль-секунда равна динамической вязкости среды, касательное напряжение в которой при ламинарном течении и при разности скоростей слоев, находя-

щихся на расстоянии 1 м по нормали к направлению скорости, равной 1 м/с, равно 1 Па.

Кинематической вязкостью называют величину, равную отношению динамической вязкости η жидкости к ее плотности ρ :

$$\nu = \eta / \rho,$$

где ν – кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$;

η – динамическая вязкость, $\text{Нс}/\text{м}^2$;

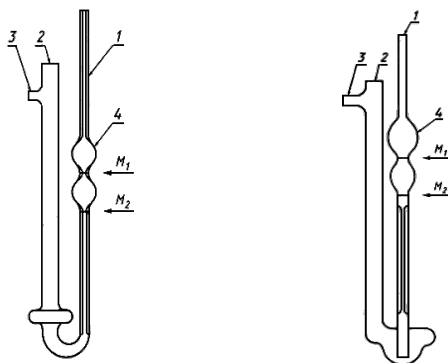
ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Размерность кинематической вязкости – квадратный метр в секунду или квадратный миллиметр в секунду.

В лабораториях ГСМ может использоваться единица измерения кинематической вязкости, называемая Стокс (Ст) в честь Дж. Г. Стокса. Стокс равен кинематической вязкости, при которой динамическая вязкость среды плотностью $1 \text{ г}/\text{см}^3$ равна 1 Пуаз). На практике часто применяют в 100 раз меньшую единицу – сантиСтокс (сСт, cSt). Причем, $1 \text{ Ст} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, а $1 \text{ сСт} = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с} = 1 \text{ мм}^2/\text{с}$.

При измерениях пользуются также величиной относительной (условной) вязкости, характеризующейся отношением вязкости данной жидкости к вязкости воды при той же температуре.

Для измерения кинематической вязкости используют различные типы вискозиметров (рис. 20.1).



Вискозиметр типа Пинкевича
(ВПЖТ-4, ВПЖ-4)

Вискозиметр типов ВПЖТ-2,
ВПЖ-2

Рис. 20.1. Типы вискозиметров:

1, 3 – патрубki; 2 – отверстие; 4 – расширение для избытка жидкости;
M1, M2 – метки мерного объема жидкости

В зависимости от способа измерения различают капиллярные вискозиметры – вискозиметры истечения, шариковые, ротационные, вибрационные и ультразвуковые. Независимо от конструкции вискозиметра определение вязкости следует производить в условиях термостатирования. Это связано с зависимостью вязкости от температуры, в общем случае нелинейной. При использовании капиллярных вискозиметров применяется термостат с прозрачными стенками.

В эксплуатации от вязкости зависят процессы испарения и сгорания топлив, надежность работы топливной аппаратуры и возможность использования топлив при низких температурах.

При использовании для измерения кинематической вязкости капиллярных вискозиметров измеряется время истечения τ известного количества жидкости через капилляры определенного диаметра. Течение жидкости в капилляре происходит под действием гравитационных сил, поэтому в формулу входит величина ускорения свободного падения g :

$$v = C\tau g / 980,7,$$

где C – постоянный коэффициент, устанавливаемый заводом-изготовителем;

τ – время истечения, с;

g – ускорение свободного падения в месте измерения.

Диапазон измерения кинематической вязкости капиллярными вискозиметрами составляет от 0,6 до 30000 мм²/с включительно.

Низкотемпературные свойства топлив проявляются при отрицательных температурах в зимних условиях, а также при полетах на больших высотах. Эксплуатация транспортных средств в условиях нашей климатической зоны происходит, в зависимости от времени года, в широком диапазоне температур окружающей среды. Это влияет в первую очередь на такую характеристику топлива как испаряемость, а также на вязкость, плотность и т. д. Полет воздушных судов происходит на высотах 9000–12000 м и более, средняя температура на которых находится в диапазоне от –43 до –56,5 °С. При длительных полетах на больших высотах топливо в баках может охлаждаться до температуры –40 °С и ниже. В этом случае возможно помутнение топлива и появление в нем кристаллов. Появление даже единичных кристаллов в топливе может привести к опасным последствиям, связанным с засорением топливных фильтров и подачей в двигатель неочищенного топлива. В некоторых случаях возможно прекращение подачи топлива.

в камеру сгорания. Топливо, являясь смесью углеводородов, кристаллизуется в диапазоне температур, а не при постоянной ее величине, как у однородных жидкостей. По мере понижения температуры вначале кристаллизуются углеводороды с более высокой температурой замерзания, затем с более низкой.

В углеводородных топливах наиболее высокую температуру кристаллизации имеют парафиновые углеводороды нормального строения, бициклические ароматические углеводороды, а также моноциклические нафтеновые и ароматические углеводороды, имеющие длинные боковые цепи нормального строения.

Для авиационных керосинов низкотемпературные свойства оценивают по температуре начала кристаллизации. Она должна быть не выше $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. В некоторых климатических районах необходимо использовать топливо с температурой начала кристаллизации не выше -55 или $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Нормирование низкотемпературных свойств значительно снижает выход соответствующих фракций топлива из нефти. Здесь уместно напомнить, что топлива ТС-1 и РТ прямогонные. Уменьшить влияние низких температур можно при использовании топливных систем, оборудованных подогревом топливных фильтров. Дополнительные проблемы связаны с ограничением содержания в топливе ароматических углеводородов, имеющих низкую температуру начала кристаллизации.

Содержание микрозагрязнений оценивается нормированием класса чистоты топлива. Помимо топлив классы чистоты устанавливают и для других жидкостей, применяемых при эксплуатации, изготовлении и ремонте машин, устройств и деталей машин, – рабочие жидкости гидравлических систем привода и управления машин, смазочные масла, смазочно-охлаждающие жидкости, моющие растворы, растворители и др.

Класс чистоты устанавливают в зависимости от числа и размера частиц загрязнений в заданном объеме жидкости – $(100 \pm 0,5)\text{ см}^3$.

Все углеводороды обладают гигроскопичностью, т. е. способностью растворять в себе воду. Растворимость воды в топливе зависит от его химического состава, молекулярной массы углеводородов, влажности и температуры воздуха и атмосферного давления.

Меньше воды растворяется в парафиновых углеводородах, больше всего в ароматических. Растворимость воды в топливе возрастает при увеличении влажности воздуха, температуры и атмосферного давления.

Растворы воды в топливе обладают обратимой гигроскопичностью, т. е. свойством поглощать или выделять влагу при изменении внешних условий. При снижении температуры растворимость воды уменьшается, а ее избыток выделяется по всему объему топлива виде эмульсии – мелких капелек размером 10–40 мкм. В результате отстаивания эмульсия разделяется на топливо и отстойную (свободную) воду. Следовательно, вода в топливах может находиться в трех состояниях: растворенном, эмульсионном и свободном.

Растворенная в топливе вода не влияет на работу двигателей. Капли воды, образующей эмульсию, склонны к сильному переохлаждению. Сталкиваясь с поверхностью топливных фильтров, они превращаются в лед, вызывая обмерзание сетки фильтра.

Вода в топливе влияет на его физические свойства, что снижает точность топливомеров и расходомеров. Отстойная (свободная) вода, замерзая, может вызвать механические повреждения покрытий и сварных швов топливных баков.

Содержание воды в топливе при заправке ограничивается. Для удаления свободной воды после заправки воздушного судна производится слив топлива из топливных баков. В зависимости от условий эксплуатации для предотвращения кристаллообразования в топливо вводят противоводокристаллизационные (ПВК) жидкости (жидкость И – М) – смесь этилцеллозольва с метанолом в пропорции 1:1. Жидкость растворяет воду, образуется водноспиртовый раствор с необратимой гигроскопичностью. Температура его замерзания достаточно низкая, при резких колебаниях температуры и давления вода в свободном состоянии не выделяется. Небольшое количество ПВК практически не влияет на процесс сгорания топливно-воздушной смеси.

Одним из основных показателей качества является октановое число. Октановое число характеризует детонационную стойкость, а именно способность топлива сгорать в двигателе с воспламенением от искры без детонации.

При нормальном сгорании скорость распространения фронта пламени в камере сгорания невелика и не превышает 40–45 м/с. При некоторых условиях нормальное горение может перейти в детонационное. Под детонацией понимают процесс, при котором горение приобретает взрывной характер. Образуется ударная волна давления, повышается температура. При детонации возможно появление металлических звуков в цилиндрах двигателя, снижение его мощности и экономичности, перегрев двигателя.

Причиной детонации может быть использование топлива с низкой детонационной стойкостью, обогащенные ($\alpha \leq 0,9$) топливно-воздушные смеси, а также высокие значения степени сжатия, снижение частоты вращения вала двигателя, высокие температура и давление на впуске, перегрев стенок камеры сгорания.

Длительная работа двигателей с интенсивной детонацией недопустима. Признаки детонации начинают проявляться, когда детонирует около 5 % смеси. При детонации средней интенсивности детонирует 10–12 % рабочей смеси, детонация считается сильной, если детонирует 18–20 % смеси.

Октановое число можно оценить испытанием бензина на установке, представляющей стандартный одноцилиндровый двигатель. Кроме того, разработаны компактные электронные октаномеры, позволяющие определять показатели детонационной стойкости бензина, а также цетановое число дизельного топлива. Испытания на установках проводятся по исследовательскому и моторному методам, а для авиационных бензинов – по авиационному методу для оценки детонационной стойкости на обогащенной смеси. Эталонным топливом является смесь изооктана (C_8H_{18}) и нормального гептана (C_7H_{16}). Детонационная стойкость изооктана принята за 100 ед., нормального гептана – за 0. Октановое число бензина – это объемная доля (%) изооктана в эталонном топливе, которое по своим детонационным свойствам эквивалентно испытываемому бензину.

Испаряемость бензинов зависит от давления насыщенных паров, фракционного состава, вязкости, поверхностного натяжения, теплоемкости, плотности. Из перечисленных показателей важнейшими, определяющими испаряемость бензинов являются давление насыщенных паров и фракционный состав. Давление насыщенных паров и фракционный состав являются функциями состава бензина, и эти показатели могут существенно различаться для разных бензинов. Эти параметры определяют пусковые свойства бензинов, их склонность к образованию паровых пробок, физическую стабильность. Давление насыщенных паров зависит от температуры и от соотношения паровой и жидкой фаз и уменьшается с понижением температуры и увеличением отношения паровой фазы к жидкой. В лабораторных условиях давление насыщенных паров определяют при температуре 37,8 °С.

Фракционный состав бензинов определяют перегонкой, при этом отмечают температуру начала перегонки, температуру выкипания 10, 50, 90 % и конца кипения (97,5 % для авиабензинов), или объем выпаривания при 70, 100 и 180 °С.

Требования к фракционному составу и давлению насыщенных паров бензинов определяются конструкцией двигателя и климатическими условиями его эксплуатации. С одной стороны, необходимо обеспечить запуск двигателя при низких температурах, с другой стороны – предотвратить нарушения в работе двигателя, связанные с образованием паровых пробок при высоких температурах. Пусковые свойства бензина зависят от содержания в нем легких фракций, которое может быть определено по давлению насыщенных паров и температуре перегонки 10 % или объему легких фракций, выкипающих при температуре до 70 °С. Чем ниже температура окружающего воздуха, тем больше легких фракций требуется для запуска двигателя.

Пусковые свойства бензинов ухудшаются с понижением давления их насыщенных паров, причем при давлении 34 кПа концентрация паров бензина в рабочей зоне настолько мала, что запуск двигателя становится невозможным. Поэтому стандарт на автомобильные бензины предусматривает ограничение не только верхнего, но и нижнего уровня давления насыщенных паров.

На пусковые свойства бензинов положительно влияет присутствие бутанов. Однако чрезмерное содержание низкокипящих фракций может вызвать неполадки в работе прогретого двигателя, связанные с образованием паровых пробок в системе топливоподачи. Причиной образования паровых пробок является интенсивное испарение топлива вследствие его перегрева. В условиях жаркого климата это явление может иметь массовый характер.

В современных нормах на автомобильные бензины введен показатель «объемная доля бензола» – не более 5 %. Установлена норма по показателю «плотность при температуре 15 °С» – ранее плотность не нормировалась. Ужесточена норма на массовую долю серы – ее содержание не должно превышать 0,05 %.

20.5. Классификация смазочных материалов, требования, предъявляемые к ним

Смазочные масла по виду исходного сырья подразделяют:

- на нефтяные;
- растительные;
- животные;
- синтетические.

Кроме основы в состав масел входят присадки.

По консистенции применяемые смазочные материалы подразделяют на три основные группы:

- жидкие смазочные масла;
- пластичные смазки;
- твердые смазки.

По назначению различают моторные масла; масла для авиационных двигателей; трансмиссионные и гидравлические масла; энергетические масла и промышленные масла.

Определяющим свойством жидких смазочных материалов при классификации является вязкость.

Авиационные масла относят к жидким смазочным материалам.

По назначению различают:

- авиационные масла для поршневых двигателей;
- масла для турбореактивных двигателей;
- масла для турбовинтовых двигателей;
- трансмиссионные масла (для редукторов вертолетов);
- агрегатные и приборные масла.

В поршневых авиационных двигателях масла работают в наиболее тяжелых условиях, обеспечивая помимо смазки уплотнение в зоне поршневых колец. Не исключен контакт масел с продуктами сгорания, вследствие чего они могут быть подвержены воздействию высоких температур.

Условия работы смазочных масел в ГТД существенно отличаются от условий работы масел в поршневых двигателях. Смазочное масло в ГТД изолировано от зоны горения топлива; применяются подшипники качения, а не скольжения, как в поршневых двигателях (коэффициент трения качения на порядок ниже коэффициента трения скольжения). Вал турбокомпрессора в ГТД хорошо сбалансирован и при большой частоте вращения и больших осевых и радиальных нагрузках работает без резких переменных нагрузок.

Напряженность работы масла в ГТД определяется количеством теплоты, которую необходимо отвести от поверхностей трения деталей, и зависит от интенсивности прокачивания масла через двигатель.

Пластичные смазки имеют консистенцию масел. Они состоят из жидкой основы (дисперсионной среды) и твердого загустителя (дисперсионной фазы), ограничивающего их текучесть. Смазки не растекаются под действием собственного веса и инерционных сил, а при больших нагрузках текут подобно вязким жидкостям. Это позволяет использо-

вать их в таких узлах трения, где жидкая смазка не удерживается или куда ее трудно подвести. Пластичные смазки применяют также для герметизации резьбовых, фланцевых соединений в трубопроводах и зазоров в механизмах, для защиты открытых поверхностей деталей от загрязнения и предохранения их от коррозии.

Каркас пластичных смазок, образован структурным каркасом из частиц загустителя, в ячейках которого удерживается смазочное масло. Наличие структурного каркаса придает смазке свойства твердого тела. Микроволокнистая структура каркаса имеет большую поверхность его контакта с маслом (до тысяч квадратных метров в грамме вещества) и, как следствие этого, большую величину адсорбционных сил, связывающих загуститель с маслом. Эти силы обеспечивает устойчивость, смазки, которую принято определять как ее коллоидную стабильность. В пластичных смазках доля загустителя не превышает 10–25 % от массы смазки.

Для улучшения эксплуатационных свойств в состав смазок вводят присадки и добавки.

Свойства пластичных смазок определяются главным образом загустителем и в меньшей мере – маслом.

Пластичные смазки классифицируют по типу загустителей и областям применения.

По типу загустителя консистентные смазки бывают:

- мыльные, загущенные мылами высших жирных кислот;
- углеводородные, загущенные твердыми углеводородами;
- органические, загущенные полимерами;
- неорганические, загущенные силикатами, сульфатами, карбонатами металлов и др.

По областям применения консистентные смазки подразделяют:

- на антифрикционные;
- консервационные;
- уплотнительные;
- канатные;
- узкоспециализированные (отраслевые).

Твердые смазочные материалы применяют в узлах механизмов, работающих в условиях, исключающих возможность использования жидких масел или пластичных смазок. К таким условиям относят низкие и высокие температуры, глубокий вакуум, различные агрессивные среды.

Твердые смазочные материалы используют в виде тонких покрытий, закрепленных на поверхности металла связующими.

Различают следующие основные типы твердых смазок:

- неорганические слоистые смазки (дисульфиды молибдена и вольфрама, графит и др.);
- химически активные покрытия;
- мягкие металлы (свинец, индий, олово, кадмий, серебро, медь, цинк и др.);
- полимеры, обладающие антифрикционными свойствами (фторопласт-4, полиамиды и др.);
- твердые органические соединения;
- композиционные смазки, представляющие собой комбинацию отдельных видов твердых смазок.

Наиболее широко используют слоистые твердые материалы – графит и дисульфид молибдена.

Графит является эффективной слоистой твердой смазкой до температуры примерно 430–450 °С. Коэффициент трения графита составляет 0,08–0,11.

Дисульфид молибдена MoS_2 обладает хорошими адсорбционными способностями по отношению к большинству черных и цветных металлов. Смазочная способность MoS_2 обусловлена выраженным слоистым строением кристаллов. Из твердых слоистых материалов коэффициент трения у MoS_2 минимальный (0,05–0,095). На воздухе пленка дисульфида молибдена работоспособна при температуре до 450 °С, а в вакууме – до 1100 °С.

В некоторых случаях разделение поверхностей трения, находящихся в относительном движении, осуществляется потоком газа. Консистенция смазочных материалов определяет их назначение и способ применения. Жидкие моторные смазочные масла применяют в наибольшем количестве. Этому в немалой степени способствует их расходование при работе тепловых двигателей и накопление в них продуктов окисления, износа и т. д.

Диспергирующе стабилизирующие свойства (ДСС) моторного масла обусловлены действием присадки, которая препятствует укрупнению частиц загрязнений, выпадению их в осадок, образованию отложений в каналах и на деталях двигателя, уменьшает нагаро- и лакообразование. Постепенное срабатывание присадки и ухудшение ДСС заметно влияет на внешний вид масляного пятна. Это позволяет одно-

временно с оценкой загрязненности выявить и ДСС проверяемого масла. С этой целью хроматограмму масляного пятна сравнивают с образцами капельной пробы, приведенными на специальном планшете.

Черный цвет центра масляного пятна и появление блестящего слоя загрязнений указывают на то, что ДСС масла исчерпаны и в двигателе интенсивно идут процессы нагаро- и лакообразования. Хорошее по ДСС масло соответствует эталонам с оценкой в баллах от 1 до 5, очень плохое масло – 8–9. На фильтровальной бумаге масло, неудовлетворительное по ДСС, оставляет, как правило, мажущееся, плохо высыхающее черное или черное блестящее пятно без зоны диффузии мелких частиц. Такое масло должно быть немедленно заменено.

Контроль щелочного числа моторного масла. В процессе использования масла в двигателе накапливаются продукты окисления углеродной основы и сгорания топлива. Антиокислительные присадки в маслах нейтрализуют действие этих кислых продуктов и за счет этого обеспечивают снижение износа деталей, предотвращают загрязнения масла продуктами окислительной полимеризации углеводородов и связанные с этим закоксовывание поршневых колец, забивание каналов и дренажных отверстий. Показателем противоокислительных (нейтрализующих) свойств моторных масел с присадками является щелочность масла (щелочное число – Щ). Для обеспечения нормальной эксплуатации щелочное число свежего масла должно быть не менее: для среднефорсированных двигателей – 3,5–4; для высокофорсированных – 6–6,5 мг КОН/г. В процессе использования щелочное число уменьшается и при его снижении до определенного уровня масло должно быть заменено. Этот уровень для высокофорсированных двигателей установлен равным 2,5 мг КОН/г, для среднефорсированных – 1,5 мг КОН/г. Порядок контроля щелочного числа следующий. Необходимо взять из комплекта стеклянный пузырек и заполнить его на ½ объема дистиллированной водой. Одну полоску желтой индикаторной бумаги свернуть и поместить в пузырек с дистиллированной водой. В мерную пробирку налить 2 см³ (мл) растворителя, затем растворитель перелить в стеклянный пузырек с водой и индикаторной бумагой. Стеклянную палочку опустить в проверяемое масло и, подняв палочку, выждать, пока капли начнут падать с интервалом в 3–4 с. Одну-две капли масла добавить в стеклянный пузырек. Закрыть его пробкой и тщательно взболтать, дать отстояться в течение 3–5 мин. Изменение окраски раствора в пузырьке хорошо заметно. По изменению цвета

раствора в пузырьке нужно определить щелочное число проверяемого масла, сравнив его с цветовыми эталонами раствора: желтый – менее 1,5 мг КОН/г; зеленый – от 1,7 до 2,5 мг КОН/г; голубой – 3 мг КОН/г; синий – от 3,5 до 4,5 мг КОН/г; темно-синий (фиолетовый) – от 4,5 до 6,0 мг КОН/г. После определения щелочного числа масла стеклянный пузырек необходимо промыть (спиртом, толуолом, бензином, керосином или чистым дизельным топливом) и протереть ватным или марлевым тампоном.

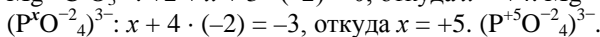
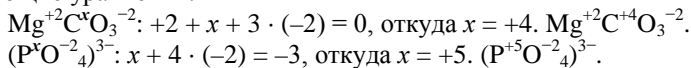
Контроль наличия воды в масле. В работающем моторном масле почти всегда содержится вода. В масло вода попадает в виде паров, содержащихся в воздухе, при вентиляции картера, а также из-за нарушения герметичности уплотнительных устройств в блок-картере двигателя. При работе двигателя вода частично испаряется из масла и, как правило, содержится в нем в виде мелкодиспергированных глобул, которые очень трудно отделить при отстое. Масло необходимо заменить, если содержание воды превышает 0,3 %.

Порядок контроля наличия воды в масле следующий. Вставить рабочий элемент (медную пластинку) в электронагревательный элемент и установить элемент на специальную подставку. Включить электронагревательный элемент в электросеть напряжением 220 В. Рабочий элемент (медную пластинку) разогревать в течение 4–5 мин. Пробу проверяемого масла тщательно перемешать стеклянной палочкой и затем нанести 2–3 капли масла на разогретую медную пластинку. Вместо нанесения капель допускается погружать разогретую медную пластинку в масло на глубину 2–3 см. При наличии воды в масле отмечается характерное потрескивание или вскипание капель масла на пластинке. Если же слышится непрерывный сильный треск, то содержание воды превышает 0,25 %. При слабом шипении и редком потрескивании с интервалом в 2–3 с содержание воды в масле составляет от 0,08 до 0,2 %. Слабое шипение, образование мельчайших пузырьков свидетельствует о незначительном содержании воды в масле – от 0,02 до 0,05 %. Далее нужно выключить электронагревательный элемент, дать ему остыть и удалить остатки масла с медной пластинки. Уложить элементы в разобранном виде и подставку в отведенные для них места.

МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАЧЕТНЫХ ЗАДАНИЙ

Задание 1. Определить степени окисления элементов в соединениях MgCO_3 , PO_4^{3-} .

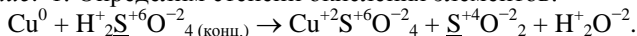
Решение. Степень окисления – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна 0, а в ионе – заряду иона. Обозначим искомую степень окисления через x и составим следующие уравнения:



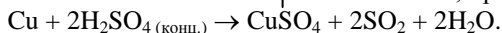
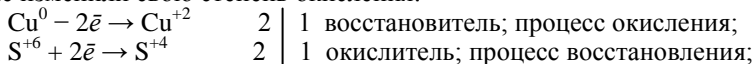
При составлении ОВР в настоящее время используют метод электронного баланса, исходя из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов методом электронного баланса составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнивать число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции.

Задание 2. Расставить коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции. Указать окислитель и восстановитель.

Решение. 1. Определим степени окисления элементов:



2. Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления:



H_2SO_4 – окислитель, восстанавливается.

Cu – восстановитель, окисляется.

Задание 3. Удельная электропроводность χ 0,01; 0,1 и 1 н. растворов KCl при 18° соответственно равна 0,11; 1,02 и 9,06 См/м. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации при этих концентрациях.

Решение. $\lambda_{\infty} = (\lambda_+ + \lambda_-) = \lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) = 6,4 + 6,6 = 13,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}.$

Выразив из формулы $\lambda_v = \chi / C$, для трех концентраций получим:

$$0,11 \text{ См/м} / 0,01 \text{ кмоль/м}^3 = 11 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль};$$

$$1,02 \text{ См/м} / 0,1 \text{ кмоль/м}^3 = 10,2 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль};$$

$$9,06 \text{ См/м} / 1 \text{ кмоль/м}^3 = 9,06 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}.$$

И, выразив из формулы $\alpha = \lambda_V / \lambda_{\infty}$, получим:

$$11 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} / 13,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} = 0,85;$$

$$10,2 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} / 13,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} = 0,78;$$

$$9,06 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} / 13,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} = 0,70.$$

При концентрациях 0,01; 0,1 и 1 моль/л кажущаяся степень диссоциации калий хлорида составляет 85; 78 и 70 % соответственно.

Задание 4. Определить, на каком расстоянии необходимо расположить 2 пластины 2×3 см, погруженные в водопроводную воду, чтобы при подключении к 220 В мощность составила 500 Вт. Сколько времени потребуется для нагрева 0,5 л воды от 20 до 100 °С? Жесткость воды ≈ 7 ммольэкв/л принять представленной гидрокарбонатом кальция. Теплоемкость воды – 4,18 Дж/(г · °С).

Решение. $7 \text{ ммольэкв/дм}^3 = 0,007 \text{ кмольэкв/м}^3$; $\chi = \alpha C(\lambda_+ + \lambda_-) = 1 \cdot 0,007 \text{ кмоль/м}^3 (5,07 + 5,03) \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль} = 0,0707 \text{ См/м}.$

Выразим $R_{\text{уд}} = 1 / \chi = 1 / 0,0707 \text{ См/м} = 14,14 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Зная из электротехники, что $I = 500 \text{ Вт} / 220 \text{ В} = 2,27 \text{ А}$, $R = 220 \text{ В} / 2,27 \text{ А} = 96,9 \text{ Ом}$ и сечение проводника в Международной системе единиц $2 \times 3 \text{ см} = 0,02 \times 0,03 \text{ м} = 0,0006 \text{ м}^2$, определим $L = R \cdot A_{\text{rea}} / R_{\text{уд}} = 96,9 \text{ Ом} \times 0,0006 \text{ м}^2 / 14,14 \text{ Ом} \cdot \text{м} = 0,004 \text{ м}$.

Тепла потребуется: $(100 - 20 \text{ °С}) \cdot 4,18 \text{ Дж/(г} \cdot \text{°С}) \cdot 500 \text{ г} = 167200 \text{ Дж}$.

Времени потребуется: $167200 \text{ Дж} / 500 \text{ Вт} = 334,4 \text{ с} = 5 \text{ мин } 35 \text{ с}$.

Ответ: расстояние между электродами – 4 мм; времени потребуется 5 мин 35 с.

Задание 5. В ячейку для измерения электропроводности последовательно поместили совершенно чистую воду, 0,0001н. растворы NaCl, NaOH, HCl. Сопротивление составило 5,0 МОм, 23,2 кОм, 11,8 кОм, 6,63 кОм соответственно. По приведенным условиям без использования справочных данных оцените ионное произведение воды при температуре опыта.

Решение. Найдем проводимость всех четырех растворов.

$$1 / 5,2 \text{ МОм} = 1 / 5000000 \text{ Ом} = 0,00000020 \text{ См} = 0,20 \text{ мкСм};$$

$$1 / 23,2 \text{ кОм} = 1 / 23000 \text{ Ом} = 0,00004347 \text{ См} = 43,47 \text{ мкСм};$$

$$1 / 11,8 \text{ кОм} = 1 / 11800 \text{ Ом} = 0,00008475 \text{ См} = 84,75 \text{ мкСм};$$

$$1 / 6,63 \text{ кОм} = 1 / 6630 \text{ Ом} = 0,0001508 \text{ См} = 150,8 \text{ мкСм}.$$

Если сложить проводимости растворов HCl и NaOH, то это будет эффект от ионов H^+ , Cl^- , Na^+ , OH^- при концентрации каждого 0,0001 моль/л. Если из этой суммы вычсть проводимость раствора

NaCl, останется проводимость суммы H^+ и OH^- при концентрации каждого 0,0001 моль/дм³.

$$150,8 + 84,75 - 43,47 = 192,08 \text{ мкСм}$$

Эта проводимость в $192,08 / 0,20 = 960,4$ раза больше, чем проводимость совершенно чистой воды. Поэтому с учетом того, что в совершенно чистой воде ионов H^+ и OH^- поровну, каждого из них тоже будет в это же число раз меньше, чем 0,0001. Таким образом, в совершенно чистой воде получим:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 0,0001 / 960,4 = 0,000000104 = 1,04 \cdot 10^{-7}.$$

$$\text{Ионное произведение } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1,04 \cdot 10^{-7})^2 = 1,08 \cdot 10^{-14}.$$

$$\text{Ответ: при неуказанной температуре опыта } K_w = 1,08 \cdot 10^{-14}.$$

Задание 6. Для изготовления жидкостного высоковольтного резистора ниппельную трубку внутренним диаметром 0,5 мм и длиной 5 м заполнили физиологическим раствором (0,9%-ным NaCl). Рассчитайте сопротивление и мощность при 10 кВ.

Решение. При концентрации <1 % плотность растворов $\approx 1 \text{ г/см}^3$. 0,9%-ный раствор – это значит 0,9 г на 100 г, или 9 г на 1000 г раствора, что соответствует 9 г/дм³. Разделив на молярную массу NaCl (23 + 35,5 = 58,5 г/моль), получим

$$C = 9 \text{ г/дм}^3 / 58,50 \text{ г/моль} = 0,1538 \text{ моль/дм}^3.$$

$$\chi = \alpha C(\lambda_+ + \lambda_-) = 1 \cdot 0,1538 \cdot (4,28 + 6,6) = 1,6733 \text{ См/м}.$$

$$R_{\text{уд}} = 1 / k = 1 / 1,6733 \text{ См/м} = 0,5976 \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

$$\text{Радиус } 0,25 \text{ мм} = 0,00025 \text{ м}.$$

$$\text{Сечение } \pi r^2 = 3,14 \cdot (0,00025)^2 = 1,9635 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2.$$

$$R = 0,5976 \text{ Ом} \cdot \text{м} \cdot 5 \text{ м} / 1,9635 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 = 15217723 \text{ Ом} = 15,2 \text{ МОм}.$$

$$I = 10000 \text{ В} / 15217723 \text{ Ом} = 0,0006571 \text{ А}.$$

$$P = 10000 \text{ В} \cdot 0,0002347 \text{ А} = 6,57 \text{ Вт}.$$

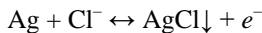
Задание 7. Классификация электродов.

Решение. В зависимости от вида константы равновесия электроды, на которых протекает окислительно-восстановительная реакция, часто подразделяют на электроды 1, 2-го и 3-го родов.

1-й род – это простейший электрод: металл в растворе собственной соли типа процесса по уравнению ($\text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{в растворе})} + 2e^-_{(\text{на металле})}$) для меди. Так как концентрация может меняться только у ионов металла, а твердые вещества во всех константах равновесия принимают за 1, для электрода 1-го рода константа равновесия просто равна концентрации ионов металла $K_{eq} = [\text{Me}^{z+}]$.

2-й род – это металл, покрытый нерастворимым осадком с катионом этого металла в растворе с анионом-осадителем. Например, серебряный электрод, покрытый осадком хлорида серебра в растворе, содержащем хлориды.

Для токообразующей реакции на этом электроде



константу равновесия запишем в виде

$$K_p = \frac{1}{[\text{Cl}^-]}.$$

Следует отметить, что в практической электрохимии чаще всего именно хлоридно-серебряный электрод используют вместо нормального водородного.

Или могут применить кадмиевый электрод, покрытый гидроксидом кадмия в гидроксилсодержащем растворе.

Для реакции $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + 2e^-$

$$K_p = \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}.$$

К электродам 3-го рода относятся все остальные, где константа равновесия имеет более сложный вид.

Задание 8. Вычислить ЭДС гальванического элемента:



и составить электронные уравнения процессов, протекающих на электродах.

Решение. Чтобы определить ЭДС элемента, необходимо вычислить значения потенциалов электродов (прил. 1). Стандартный потенциал системы $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$ равен $-0,76 \text{ В}$, а системы Ag / Ag^+ равен $+0,8 \text{ В}$. Учитывая, что концентрация раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ равна $0,1 \text{ М}$, а $\text{AgNO}_3 - 0,001 \text{ М}$, вычислим значения потенциалов электродов, используя уравнение Нернста:

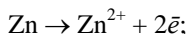
$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Ag}} = 0,80 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = 0,62 \text{ В}.$$

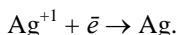
Так как $\varphi_{\text{Ag}} > \varphi_{\text{Zn}}$, то серебряный электрод будет служить катодом, а цинковый – анодом. Электродвижущую силу элемента определяют как разность потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,62 - (-0,79) = 1,41 \text{ В.}$$

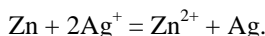
На цинковом электроде будет протекать процесс окисления:



а на серебряном – процесс восстановления:



Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Задание 9. Рассчитайте разницу потенциалов и составьте схему гальванического элемента:

а) из медной пластины в растворе $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1$;

б) серебряной пластины в растворе $[\text{Ag}^{+}] = 0,5$.

Решение. Значения E^0 возьмем из прил. 1, подставляя $z = 2$ электрона для медного и $z = 1$ для серебряного электродов, а в качестве констант концентрации ставим концентрации ионов металлов (оба электрода 1-го рода). Получим:

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = +0,3075 \text{ В.}$$

$$E_{(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})} = +0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 0,5 = +0,7822 \text{ В.}$$

$$\Delta E = +0,7822 - (+0,3075) = 0,4747 \text{ В.}$$

Схема: $(+)\text{Ag} \parallel [\text{Ag}^{+}] 0,5 \parallel [\text{Cu}^{2+}] 0,1 \mid \text{Cu}(-)$.

Задание 10. Рассчитайте разницу потенциалов и составьте схему гальванического элемента:

а) из железного электрода, покрытого осадком $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в 0,1 н. растворе щелочи;

б) платиновой пластины в растворе с $[\text{MnO}_4^-] = 0,01$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,001$; $[\text{H}^+] = 0,1$.

Решение. Электрод (а) – 2-го рода, 0,1 н. раствор щелочи (по умолчанию диссоциацию щелочей принимаем полной) соответствует $[\text{OH}^-] = 0,1$.

$$E_{(\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe} + 2\text{OH}^-)} = -0,876 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,1^2} = -0,817 \text{ В.}$$

Электрод (б) – 3-го рода.

Для токообразующей реакции $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^-$ константа равновесия будет иметь вид:

$$K_p = \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

По уравнению Нернста получим:

$$E = +1,56 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,01 \cdot 0,1^2}{0,001} = +1,48 \text{ В.}$$

(+)Pt | $[\text{MnO}_4^-] 0,01; [\text{Mn}^{2+}] 0,001;$
 $[\text{H}^+] 0,1 \parallel [\text{OH}^-] 0,1 \mid \text{Fe}(\text{OH})_2 \vdots \text{Fe}(-)$.

Ответ: $\Delta E = +1,488 - (-0,817) = 2,305 \text{ В.}$

Задание 11. Рассчитайте потенциал водородного электрода в 30%-ной серной кислоте ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$), приняв ее диссоциацию 70 % в среднем по обеим ступеням. Давление водорода – 97 кПа.

Решение. Найдем молярную концентрацию серной кислоты. Взяв для расчета $V = 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$.

$$m(\text{p-ра}) = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,22 \text{ г/см}^3 = 1220 \text{ г.}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1220 \text{ г} \cdot 0,3 = 366 \text{ г.}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 366 / 98 = 3,735 \text{ моль.}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = n / V = 3,735 \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{H}^+] = 2\alpha C_{\text{кислоты}} = 2 \cdot 0,7 \cdot 3,735 = 7,47.$$

Затем давление водорода выразить в атмосферах, учитывая 1 атм = 101325 Па: $97000 / 101325 = 0,9573 \text{ атм.}$

Для токообразующей реакции $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$:

$$E_{(2\text{H}^+ / \text{H}_2)} = 0,008 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{7,47^2}{0,9573} = +0,052 \text{ В.}$$

Задание 12. Рассчитайте потенциал медного электрода в растворе 2,688 г CuSO_4 в 25 см^3 раствора ($\alpha = 60 \%$).

Решение. $M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль.}$

$$n(\text{CuSO}_4) = m / M = 2,688 / 160 = 0,0168 \text{ моль.}$$

$$C(\text{CuSO}_4) = n / V = 0,0168 \text{ моль} / 0,025 \text{ дм}^3 = 0,6722 \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha C_{\text{соли}} = 0,6 \cdot 0,6722 = 0,403 \text{ моль/дм}^3.$$

Рассчитаем потенциал медного электрода:

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,403 = +0,325 \text{ В}.$$

Задание 13. При пропускании тока силой 5 А через водный раствор CuSO_4 на аноде образовалось 1,12 л кислорода (н. у.). Определите, в течение какого времени проводили электролиз?

Решение. Для решения задачи уравнение Фарадея представим в следующем виде:

$$V = V_3 I \tau / F,$$

где V – объем выделившегося газа, л;

V_3 – молярный объем эквивалента газа.

Решаем это уравнение относительно времени τ :

$$\tau = \frac{VF}{V_3 I} = \frac{1,12 \cdot 96500}{5,6 \cdot 5} = 3860 \text{ с} = 1,07 \text{ ч}.$$

Задание 14. Вычислить массу хрома, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 10 А в течение 0,5 ч через раствор $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение. Массу хрома определим по уравнению закона Фарадея:

$$m = M_{\text{экр}} I \tau / F.$$

Молярная масса эквивалента хрома равна:

$$M_{\text{экр}}(\text{Cr}) = A_{\text{Cr}} / 3 = 52 / 3 = 17,33 \text{ г/моль}.$$

Выражаем время в секундах: 0,5 ч = 1800 с, тогда

$$m = 17,33 \cdot 10 \cdot 1800 / 96500 = 3,23 \text{ г}.$$

Задание 15. Электролитическое хромирование проводят из раствора CrO_3 с плотностью тока 40 А/дм². Выход по току – 18 %. Плотность хрома 7,14 г/см³. Определить, какой ток и в течение какого времени надо пропускать для нанесения покрытия 40 мкм на деталь площадью 0,5 м².

$$\text{Решение. } 1 \text{ м} = 10 \text{ дм} \quad 1 \text{ м}^2 = (10 \text{ дм})^2 = 100 \text{ дм}^2.$$

Значит, 0,5 м² = 50 дм². Рабочий ток: 40 А/дм² · 50 дм² = 2000 А.

Для нахождения количества хрома сразу найдем объем покрытия, для чего единицы площади и толщины переведем в кубические сантиметры.

$$0,5 \text{ м}^2 = 5000 \text{ см}^2. \quad 40 \text{ мкм} = 0,04 \text{ мм} = 0,004 \text{ см}.$$

$$V = 5000 \text{ см}^2 \cdot 0,004 \text{ см} = 20 \text{ см}^3.$$

$$M(\text{Cr}) = V\rho = 20 \text{ см}^3 \cdot 7,14 \text{ г/см}^3 = 142,8 \text{ г.}$$

$$n(\text{Cr}) = m / M = 142,8 / 52 = 2,75 \text{ моль.}$$

Так как степень окисления Cr в CrO_3 равна +6, на восстановление 1 Cr до металла нужно 6 электронов, то по стехиометрии $n(e^-) = 6 \times 2,75 = 16,5$ моль. А с учетом того, что только 18 % тока идет на полезный процесс, а остальное электричество – на побочные процессы, то $n(e^-) = 16,5 \text{ моль} / 0,18 = 91,67$ моль. Переведем это в электрические единицы заряда, задействовав постоянную Фарадея: $91,67 \cdot 96485 = 8844458 \text{ А} \cdot \text{с.}$

$$t = 8844458 / 2000 = 4422 \text{ с} = 1 \text{ ч } 13 \text{ мин } 42 \text{ с.}$$

Ответ: рабочий ток – 2000 А, время – 1 ч 14 мин.

Задание 16. Рассчитать емкость свинцового аккумулятора в ампер-часах и киловатт-часах на килограмм массы аккумулятора для следующих условий. Токообразующая реакция свинцово-кислотного аккумулятора при разряде – $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Серная кислота – в форме 30%-ного водного раствора. Действующие вещества составляют 65 % массы аккумулятора. Разряжать свинцовый аккумулятор можно не более чем на 60 %. Выходы по току принять за 100 %. Составить схему элемента с учетом, что PbO_2 нанесен на сетку из сплава PbSb.

Решение. Рассчитаем массу веществ на 1 моль стехиометрического уравнения. Это 1 моль Pb (207 г) + 1 моль PbO_2 ($207 + 16 \cdot 2 = 239$ г) + 2 моль H_2SO_4 . Чистой серной кислоты 2 моль $\cdot M = 2 \text{ моль} \cdot (2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16) \text{ г/моль} = 196$ г. С учетом того, что ее в растворе 30 %, масса раствора составит $196 \text{ г} / 0,3 = 653,33$ г. Общая масса веществ составит $207 + 239 + 653,33 = 1099,33$ г. Вещества составляют 65% аккумулятора. Значит, устройство с выводами, корпусом и т. п. будет иметь массу $1099,33 / 0,65 = 1692 \text{ г} = 1,692 \text{ кг.}$

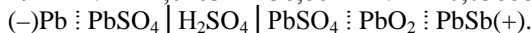
При реакции 1 моль стехиометрического уравнения переносится 2 моль электронов, или $2 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл/моль} = 192970 \text{ А} \cdot \text{с} = 53,6 \text{ А} \cdot \text{ч.}$ Из них можно тратить не более 60 %, что составит $53,6 \cdot 0,6 = 32,2 \text{ А} \cdot \text{ч.}$ На 1 кг массы: $32,2 \text{ А} \cdot \text{ч} / 1,692 \text{ кг} = 19 \text{ А} \cdot \text{ч/кг.}$

Реакция на аноде (–) – окисление металлического свинца до сульфата свинца(II). По прил. 1 $E(\text{PbSO}_4 / \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}) = -0,3563 \text{ В.}$

Реакция на катоде (+) – восстановление PbO_2 до PbSO_4 в присутствии H^+ и SO_4^{2-} . Потенциал этой полуреакции – $+1,69 \text{ В.}$

$$\Delta E = +1,69 - (-0,3563) = 2,0463 \text{ В.}$$

$$19 \text{ А} \cdot \text{ч/кг} \cdot 2,0463 \text{ В} = 38,88 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг} = 0,03888 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг.}$$



Емкость свинцового аккумулятора в ампер-часах составляет $19 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$ и киловатт-часах – $0,03888 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг.}$

Мы считали на одну ячейку. Если соединяем 6 ячеек, то масса возрастает в 6 раз, а ампер-часов остается столько же. 6-ячеечный аккумулятор на 1 кг массы будет иметь в 6 раз меньше ампер-часов.

$19 / 6 = 3,16 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$. То есть стандартный для легкового автомобиля $65 \text{ А} \cdot \text{ч}$ шестиячеечный аккумулятор будет иметь массу $\approx 20,5 \text{ кг} = 65 / 3,16$. Что соответствует реальным устройствам.

Задание 17. Железная пластинка, частично покрытая цинком, находится во влажном воздухе и сильноокислой среде. Определить, какой вид коррозии наблюдается. Дать мотивированный ответ, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии. Указать, какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях.

Решение. Чистые металлы вне контакта с другими металлами коррозии практически не подвергаются. При соприкосновении двух металлов в присутствии электролита образуется гальванический элемент, возникает разность потенциалов и начинает корродировать тот металл, у которого величина электродного потенциала имеет наименьшую алгебраическую величину, т. е. наиболее активный. В данном примере наблюдается электрохимическая коррозия. В гальванической паре Zn / Fe у цинка величина электродного потенциала равна $-0,76 \text{ В}$, а у железа $-0,44 \text{ В}$. Поэтому в первую очередь начинает корродировать цинк, а железо остается неповрежденным.

Анод (цинк): $2\text{Zn}^0 - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+}$.

Катод (железо): $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$.

В итоге: $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Продуктом коррозии во влажном воздухе является гидроксид цинка.

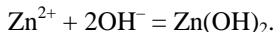
Процесс коррозии в кислой среде в той же гальванической паре Zn / Fe происходит следующим образом:

$\text{Zn}^0 / \text{Fe}^0 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2^0$;

анод (цинк): $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$;

катод (железо): $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$.

Атомы цинка, окисляясь, посылают электроны железу, а сами переходят в раствор в виде ионов цинка (Zn^{2+}), где, соединяясь с ионами OH^- , образуют $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



Ионы водорода (2H^+) принимают электроны и восстанавливаются до H_2 . Таким образом, продуктами коррозии в гальванопаре Zn / Fe в кислой среде является гидроксид цинка и свободный молекулярный водород, который выделяется на поверхности железа.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Стандартные электродные потенциалы при температуре 298 К

| Восстановленная форма | Количество электронов | Окисленная форма | Потенциал E° , В |
|---|-----------------------|---|-------------------------|
| Li | 1 | Li^+ | -3,045 |
| K | 1 | K^+ | -2,93 |
| Mg | 2 | Mg^{2+} | -2,36 |
| Al | 3 | Al^{3+} | -1,66 |
| $\text{Zn} + 2\text{OH}^-$ | 2 | $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | -1,245 |
| $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ | 2 | $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | -0,93 |
| $\text{Fe} + 2\text{OH}^-$ | 2 | $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | -0,876 |
| $\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | 2 | $2\text{H}_2\text{O}$ | -0,83 |
| $\text{S} + 8\text{OH}^-$ | 6 | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | -0,75 |
| $\text{Cd} + 2\text{OH}^-$ | 2 | $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | -0,81 |
| Zn | 2 | Zn^{2+} | -0,76 |
| $\text{S}^{2-} + 8\text{OH}^-$ | 8 | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | -0,67 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ | 1 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | -0,56 |
| Fe | 2 | Fe^{2+} | -0,44 |
| Cd | 2 | Cd^{2+} | -0,44 |
| $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ | 2 | PbSO_4 | -0,3563 |
| Ni | 2 | Ni^{2+} | -0,25 |
| Sn | 2 | Sn^{2+} | -0,14 |
| Pb | 2 | Pb^{2+} | -0,13 |
| H_2 | 2 | 2H^+ | $\pm 0,00000$ |
| Cu^+ | 1 | Cu^{2+} | +0,15 |
| $\text{Ag} + \text{Cl}^-$ | 1 | $\text{AgCl}(\text{тв.})$ | +0,22234 |
| Cu | 2 | Cu^{2+} | +0,337 |
| $2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$ | 2 | $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | +0,34 |
| 4OH^- | 4 | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,40 |
| H_2O_2 | 2 | $\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ | +0,68 |
| Fe^{2+} | 1 | Fe^{3+} | +0,77 |
| Ag | 1 | Ag^+ | +0,80 |
| Hg | 2 | Hg^{2+} | +0,85 |
| $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 3 | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$ | +0,96 |
| 2Br^- | 2 | Br_2 | +1,065 |
| $2\text{H}_2\text{O}$ | 4 | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+$ | +1,23 |
| $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ | +1,23 |
| $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 6 | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+$ | +1,33 |
| 2Cl^- | 2 | Cl_2 | +1,36 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$ | +1,46 |
| $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 5 | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ | +1,56 |
| $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ | +1,69 |
| $2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ | +1,77 |
| 2SO_4^{2-} | 2 | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | +2,01 |

**Эквивалентные электрические проводимости некоторых ионов
при температуре 18 °С**

| Катион | $\lambda_{+}, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$ | Анион | $\lambda_{-}, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$ |
|------------------------------|--|----------------------------------|--|
| H ⁺ | 31,5 | OH ⁻ | 17,1 |
| Na ⁺ | 4,28 | Cl ⁻ | 6,6 |
| K ⁺ | 6,4 | NO ₃ ⁻ | 6,2 |
| NH ₄ ⁺ | 6,39 | HCO ₃ ⁻ | 5,3 |
| ½Mg ²⁺ | 4,5 | CH ₃ COO ⁻ | 3,5 |
| ½Ca ²⁺ | 5,07 | ½CO ₃ ²⁻ | 6,05 |
| ½Cu ²⁺ | 4,53 | ½SO ₄ ²⁻ | 6,84 |

Предельные значения подвижности ионов при температуре 298 К (Ом⁻¹ · м²/моль)

| Катионы | l_K | Анионы | l_A |
|------------------------------|-------|--|-------|
| Ag ⁺ | 6,91 | Br ⁻ | 7,81 |
| 1/3Al ³⁺ | 6,30 | CH ₃ COO ⁻ | 4,09 |
| 1/2Ba ²⁺ | 6,36 | 1/2CO ₃ ²⁻ | 6,93 |
| 1/2Ca ²⁺ | 5,95 | 1/2C ₂ O ₄ ²⁻ | 7,36 |
| 1/2Co ²⁺ | 5,28 | Cl ⁻ | 7,63 |
| 1/2Cu ²⁺ | 5,66 | HCO ₃ ⁻ | 4,45 |
| H ⁺ | 35,00 | HCOO ⁻ | 5,40 |
| K ⁺ | 7,35 | HS ⁻ | 6,50 |
| Na ⁺ | 5,03 | I ⁻ | 7,88 |
| NH ₄ ⁺ | 7,35 | NO ₃ ⁻ | 7,14 |
| ½Ni ²⁺ | 5,40 | OH ⁻ | 19,90 |
| ½Zn ²⁺ | 5,66 | 1/2SO ₄ ²⁻ | 7,98 |

Перенапряжение выделения H₂ и O₂ на электродах

| Электрод | Перенапряжение, В | |
|----------------|-------------------|----------------|
| | H ₂ | O ₂ |
| Pt(чернь) | 0 | +0,24 |
| Pt(компактная) | -0,08 | +0,44 |
| Au | -0,02 | +0,52 |
| Hg | -0,57 | |
| Ag | -0,10 | +0,40 |
| C(графит) | -0,14 | |
| Cu | -0,19 | +0,25 |
| Cd | -0,39 | +0,42 |
| Pb | -0,40 | +0,30 |
| Ni | -0,14 | +0,12 |
| Fe | -0,17 | +0,24 |
| Zn | -0,48 | |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 3 |
| СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 5 |
| Раздел I. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА... .. | 6 |
| Лекция 1. ВВЕДЕНИЕ. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ..... | 6 |
| 1.1. Предмет и задачи химии..... | 6 |
| 1.2. Международная номенклатура неорганических соединений..... | 7 |
| 1.3. Основные понятия химии..... | 17 |
| Лекция 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА..... | 32 |
| 2.1. Распространенность и происхождение химических элементов..... | 32 |
| 2.2. Квантовые числа..... | 34 |
| 2.3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней..... | 36 |
| 2.4. Периодический закон и свойства элементов..... | 38 |
| Лекция 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ..... | 42 |
| 3.1. Сущность химической связи..... | 42 |
| 3.2. Перекрывание атомных орбиталей..... | 44 |
| 3.3. Механизмы образования ковалентных связей..... | 46 |
| 3.4. Гибридизация атомных орбиталей..... | 48 |
| Лекция 4. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА..... | 52 |
| 4.1. Межмолекулярные взаимодействия..... | 52 |
| 4.2. Агрегатные состояния вещества..... | 55 |
| 4.3. Гетерогенные системы..... | 67 |
| Лекция 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ..... | 69 |
| 5.1. Состав и структура комплексного иона..... | 69 |
| 5.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений..... | 73 |
| 5.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений..... | 74 |
| 5.4. Образование и разрушение комплексов..... | 76 |
| 5.5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения метода валентных связей..... | 78 |
| Раздел II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ..... | 80 |
| Лекция 6. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ..... | 80 |
| 6.1. Основные понятия термодинамики..... | 80 |
| 6.2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики... .. | 83 |
| 6.3. Закон Гесса и его следствие..... | 85 |
| 6.4. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики..... | 87 |
| 6.5. Свободная энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца..... | 92 |
| Лекция 7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ..... | 97 |
| 7.1. Основные понятия..... | 97 |
| 7.2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение..... | 101 |
| 7.3. Кинетическая классификация химических реакций..... | 102 |
| 7.4. Факторы, влияющие на скорость реакции..... | 103 |
| Лекция 8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ..... | 106 |
| 8.1. Основные понятия..... | 106 |

| | |
|---|-----|
| 8.2. Принцип Ле Шателье..... | 109 |
| 8.3. Связь стандартного изменения энергии Гиббса реакции с константой равновесия..... | 110 |
| 8.4. Равновесие в гетерогенных реакциях..... | 112 |
| 8.5. Правило фаз..... | 112 |
| Раздел III. РАСТВОРЫ..... | 117 |
| Лекция 9. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ..... | 117 |
| 9.1. Основные понятия. Растворимость..... | 117 |
| 9.2. Термодинамика процесса растворения..... | 119 |
| 9.3. Количественный состав растворов. Типы концентраций..... | 122 |
| 9.4. Коллигативные свойства..... | 123 |
| 9.5. Типы электролитов. Теория электролитической диссоциации..... | 133 |
| 9.6. Ионные реакции..... | 137 |
| 9.7. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)..... | 138 |
| 9.8. Сущность гидролиза..... | 140 |
| Лекция 10. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ..... | 145 |
| 10.1. Основные понятия..... | 145 |
| 10.2. Классификация твердых растворов..... | 146 |
| 10.3. Промежуточные фазы..... | 148 |
| 10.4. Дефекты кристаллов..... | 149 |
| Лекция 11. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ..... | 153 |
| 11.1. Количественные характеристики гетерогенных систем..... | 153 |
| 11.2. Классификация дисперсных систем..... | 155 |
| 11.3. Методы получения дисперсных систем..... | 156 |
| 11.4. Строение коллоидных частиц (мицелл)..... | 159 |
| Раздел IV. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ..... | 163 |
| Лекция 12. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ..... | 163 |
| 12.1. Основные понятия..... | 163 |
| 12.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций..... | 165 |
| 12.3. Электропроводность растворов..... | 166 |
| 12.4. Молярная электрическая проводимость..... | 169 |
| 12.5. Гальванический элемент..... | 172 |
| 12.6. Электродный потенциал и уравнение Нернста..... | 175 |
| 12.7. Классификация электродов..... | 178 |
| Лекция 13. ЭЛЕКТРОЛИЗ..... | 183 |
| 13.1. Основные понятия..... | 183 |
| 13.2. Процессы на электродах..... | 185 |
| 13.3. Электролиз с растворимым анодом..... | 186 |
| 13.4. Аккумуляторы..... | 187 |
| Лекция 14. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ..... | 190 |
| 14.1. Характеристики и сущность коррозионных процессов..... | 190 |
| 14.2. Классификация коррозионных процессов..... | 192 |
| 14.3. Количественная оценка коррозии..... | 202 |
| 14.4. Методы защиты от коррозии..... | 204 |
| Раздел V. СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ ХИМИИ..... | 218 |
| Лекция 15. ХИМИЯ ВОДЫ..... | 218 |
| 15.1. Вода в природе. Состав природных вод..... | 218 |

| | |
|---|-----|
| 15.2. Строение молекулы и химические свойства воды..... | 219 |
| 15.3. Жесткость воды и методы ее устранения..... | 223 |
| Лекция 16. ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ. ХИМИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ..... | 225 |
| 16.1. Полимеры. Методы синтеза полимеров..... | 225 |
| 16.2. Классификация органических полимеров..... | 225 |
| 16.3. Классификация вяжущих веществ..... | 226 |
| Лекция 17. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ..... | 229 |
| 17.1. Значение металлов..... | 229 |
| 17.2. Свойства металлов..... | 231 |
| 17.3. Физические свойства..... | 232 |
| 17.4. Химические свойства металлов и сплавов..... | 236 |
| 17.5. Механические свойства металлов и сплавов..... | 238 |
| 17.6. Эксплуатационные свойства..... | 240 |
| 17.7. Технологические свойства металлов..... | 243 |
| Лекция 18. ЛЕГКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МЕТАЛЛЫ..... | 245 |
| Лекция 19. ТЯЖЕЛЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МЕТАЛЛЫ..... | 250 |
| 19.1. Принципы классификации..... | 250 |
| 19.2. Классификация и маркировка сталей..... | 251 |
| 19.3. Классификация сталей по качеству..... | 256 |
| 19.4. Классификация сталей по назначению..... | 258 |
| 19.5. Чугуны..... | 261 |
| 19.6. Маркировка чугунов..... | 266 |
| Лекция 20. ХИМИЯ ТОПЛИВА И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 267 |
| 20.1. Энергетические характеристики топлив..... | 267 |
| 20.2. Особенности процесса горения топлив..... | 268 |
| 20.3. Горючая смесь и пределы ее воспламенения..... | 270 |
| 20.4. Контроль качества топлив и смазочных материалов на предприятиях АПК..... | 272 |
| 20.5. Классификация смазочных материалов, требования, предъявляемые к ним..... | 280 |
| МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАЧЕТНЫХ ЗАДАНИЙ..... | 286 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 295 |

Учебное издание

Поддубная Ольга Владимировна

ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. Н. Минакова*
Технический редактор *Н. Л. Якубовская*

Подписано в печать 28.06.2024. Формат 60×84^{1/16}. Бумага офсетная.
Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 17,44. Уч.-изд. л. 16,91.
Тираж 60 экз. Заказ .

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».
Свидетельство о ГРИИРПИ № 1/52 от 09.10.2013.
Ул. Мичурина, 13, 213407, г. Горки.

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.