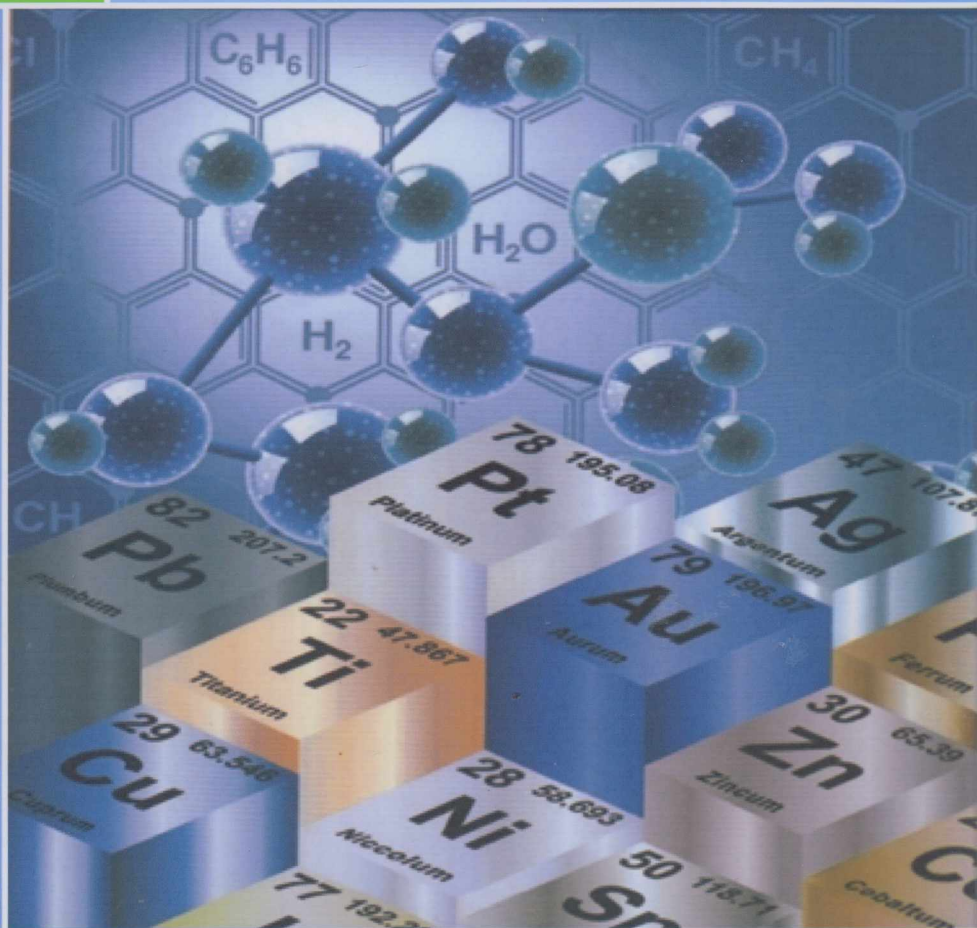


Х. Б. Юнусов, Ю. А. Балакин

ХИМИЯ

учебное пособие



Юнусов Х.Б., Балакин Ю.А.

ХИМИЯ

Учебное пособие

Ташкент – 2021
Издательство «Фан зиёси»

УДК: 331.221.21.

ББК 24(5Узб)

Юнусов Х.Б., Балакин Ю.А. Химия. Учебное пособие. – Ташкент, 2021. Издательство «Фан зиёси». – 272 с.

Печатается по решению УМУ Самаркандского института ветеринарной медицины и рекомендации Государственного комитета ветеринарии и развития животноводства республики Узбекистан

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент З Аминов
учитель химии, высшей категории З Ишонкулов

В ваших руках книга, которая не только соответствует Государственному стандарту по профессиональному образованию, но и является кладезем химических знаний. В ней рассмотрены основы химических понятий и законов по общей, неорганической, аналитической, органической и физической химии. Одна из глав посвящена уникальным и разнообразным свойствам воды. Номенклатура и термины использованы в полном соответствии с требованиями СИ и ИЮПАК.

Книга адресуется студентам направления базовой подготовки ветеринарная медицина, медицина, зоотехния, агробиотехнология, преподавателям и студентам технологических специальностей.

ББК 24 (5Узб)

ISBN - 978-9943-7089-4-5

© Самаркандский институт ветеринарной медицины, 2021
© Юнусов Х.Б., Балакин Ю.А. 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Предисловие	6
	ВВЕДЕНИЕ	7
§1.	Место химии в системе естественных наук.....	7
§2.	Концепции развития химии веществ.....	8
§3.	Физические величины и их единицы.....	9
	Глава 1. Основные понятия современной химии	15
§1.	Некоторые понятия о химическом веществе.....	15
§2.	Уровни организации вещества.....	17
§3.	Периодический закон Д.И. Менделеева и периодическая система химических элементов.....	20
§4.	Электроны в атомах.....	22
§5.	Химическая связь и строение молекул.....	27
	Глава 2. Химические реакции и уравнения	54
§1.	Признаки химических реакций.....	54
§2.	Классификация химических реакций.....	59
§3.	Окислительно-восстановительные реакции.....	62
§4.	Методика написания уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	66
§5.	Типы окислительно-восстановительных реакций.....	72
	Глава 3. Химия воды	75
§1.	Вода в природе. Химический состав и рациональное использование.....	75
§2.	Физико-химические свойства воды.....	76
§3.	Физически и химически связанная вода.....	82
§4.	Химические свойства воды.....	85
§5.	Жесткость воды и ее устранение.....	88
	Глава 4. Основные закономерности протекания химических реакций	97
§1.	Химическая термодинамика. Понятия и определения.....	97
§2.	Первый закон термодинамики.....	100
§3.	Термохимия. Энергетика химических процессов. Закон Гесса.....	101
§4.	Второй закон термодинамики.....	103
§5.	Самоорганизация в химических системах. Колебательные реакции.....	105
	Глава 5. Кинетика химических реакций	111
§1.	Факторы, влияющие на скорость химических реакций.....	111
§2.	Катализ и катализаторы.....	114
§3.	Биокатализ.....	117
§4.	Обратимые и необратимые реакции. Состояние равновесия и условия его смещения.....	120
	Глава 6. Дисперсные системы и растворы	127
§1.	Дисперсные системы.....	127
§2.	Растворы.....	129

	Глава 7. Основы электрохимии.....	131
§1.	Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация.....	131
§2.	Реакция ионного обмена.....	135
§3.	Гидролиз солей.....	137
§4.	Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.....	142
§5.	Кислотно-основные свойства веществ. Теории кислот и оснований.....	145
§6.	Электрохимические процессы.....	152
§7.	Электролиз.....	156
§8.	Коррозия металлов.....	163
	Глава 8. Простые вещества.....	169
§1.	Общая характеристика металлов.....	169
§2.	Общая характеристика неметаллов.....	171
	Глава 9. Органические вещества.....	176
§1.	Основы теории химического строения органических соединений.....	176
§2.	Классы органических соединений.....	177
§3.	Валентность, типы гибридизации электронных подуровней атома углерода. Ковалентная химическая связь.....	181
§4.	Органические соединения, их применение. Нефть и продукты ее переработки.....	183
§5.	Непредельные углеводороды.....	188
§6.	Диеновые углеводороды.....	190
§7.	Непредельные углеводороды ряда ацетиленов.....	192
§8.	Кислородсодержащие органические соединения. Предельные и непредельные одноатомные спирты.....	194
§9.	Многоатомные спирты.....	195
§10.	Альдегиды.....	197
§11.	Органические кислоты и их производные.....	200
§12.	Кремнийорганические соединения.....	205
§13.	Ароматические соединения. Бензол и его производные.....	209
§14.	Высокомолекулярные органические соединения (ВМС).....	211
	Глава 10. Химические основы современных материалов...	220
§1.	Основы химии вяжущих веществ.....	220
§2.	Сырье для производства вяжущих материалов.....	221
§3.	Силикаты щелочных и щелочноземельных металлов.....	224
§4.	Органические вяжущие материалы.....	226
§5.	Пластмассы. Состав, классификация и свойства.....	228
§6.	Применение пластмасс.....	230
§7.	Композиционные материалы.....	231
	Глава 11. Методы анализа химических веществ.....	234
§1.	Основные понятия и представления.....	234
§2.	Качественный и количественный анализ.....	236

§3.	Инструментальные методы анализа.....	240
§4.	Биологические методы анализа.....	244
	Итоговый тестовый контроль по курсу.....	248
	Тест 1. Место химии в системе естественных наук. Материя, ее виды и структурные уровни организации.....	248
	Тест 2. Некоторые основные понятия современной химии.....	249
	Тест 3. Вещества и их превращения. Классификация химических реакций.....	251
	Тест 4. Периодический закон Д.И.Менделеева и периодическая система химических элементов.....	252
	Тест 5. Химическая связь и строение молекул.....	253
	Тест 6. Окислительно-восстановительные реакции.....	254
	Тест 7. Элементы химической термодинамики. Термохимия. Закон Гесса.....	256
	Тест 8. Неравновесная термодинамика и синергетика. Самоорганизация в открытых системах. Колебательные реакции.....	257
	Тест 9. Химическая кинетика. Скорость химических реакций. Закон действующих масс.....	259
	Тест 10. Обратимые и необратимые реакции. Состояние равновесия и условия его смещения. Фазовые равновесия.....	261
	Тест 11. Дисперсные системы и растворы.....	262
	Тест 12. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация.....	263
	Тест 13. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.....	265
	Тест 14. Электрохимические процессы. Электролиз. Коррозия металлов.....	266
	Тест 15. Общая характеристика металлов и неметаллов.....	268
	Тест 16. Химическая идентификация. Качественный и количественный анализ, аналитический сигнал; химический, физико-химический и физический анализ.....	269
	Список рекомендуемой литературы.....	271

Предисловие

Общетеоретическая и специальная подготовка будущих ветеринаров, зоотехников, биотехнологов, медиков, физиков, геологов, и многих других профессионалов невозможно без изучения курса общей химии. Полноценное обучение основам современной химии по техническим и технологическим специальностям требует создания новых учебных пособий, которые являются основой для изучения дисциплин по предмету. Это актуально также и потому, что в настоящее время грань между химической наукой и производством практически отсутствует.

Несмотря на достаточно большой список названий учебных пособий для технических вузов по направлениям ветеринария, зоотехния, биотехнология и медицина недостаточно удовлетворена потребность в них, особенно в техникумах Узбекистана.

Преподавание предмета «Общая химия» на факультете технологии и предпринимательства, медицинском и ветеринарном колледжах в течение многих лет привело нас к созданию предлагаемого курса, в котором изложение материала имеет определенную направленность и последовательность, что в достаточной степени способствует последующему пониманию и усвоению материала. Это в свою очередь облегчает освоение материала при изучении специальных дисциплин.

Содержание данного пособия полностью соответствует Государственному стандарту Министерства высшего и среднего специального образования РУз по вышеперечисленным специальностям. Этим обусловлен выбор тем и разделов его основных глав. Принимая во внимание, что вода – основа жизни и ключ к развитию современных технологий, ей посвящена целая глава. Представлены главы и разделы, тестовые задания для самостоятельной проверки усвоения программного материала.

Это важно еще и потому, что для работы промышленных объектов законодательно введены жесткие экологические нормативы по охране окружающей среды, соблюдение которых невозможно без знания химии.

Выражаем большую благодарность коллегам и рецензентам за ценные советы и всем, кто помог в подготовке этого издания.

Авторы.

ВВЕДЕНИЕ

§1. Место химии в системе естественных наук

Естественные науки построены по типу «иерархии» (соподчинения), где каждый ниже лежащий уровень входит в состав предыдущего.

Физика - наука о природе, изучающая простейшие и вместе с тем наиболее общие свойства материального мира, вследствие чего законы физики лежат в основе всего естествознания. На стыке физики и других естественных наук возникли: биофизика, астрофизика, геофизика, физическая химия и др. Одна из задач физики - выявление самого простого и самого общего в природе. В современном представлении самое простое - это элементарные (фундаментальные) частицы, атомы, молекулы, частицы полей и т.д. А наиболее общими свойствами материи принято считать массу, энергию, движение, пространство и время. Универсальность физических понятий и законов заключается в том, что они применимы ко всему миру, доступному нашим наблюдениям с помощью самых совершенных и чувствительных приборов. Атом везде одинаков - на Земле и в Космосе. Законы сохранения импульса и энергии применимы для описания не только при движении тел на Земле, но и при взаимодействии элементарных частиц, а также при движении планет и звезд.

Химия одна из фундаментальных естественных наук, изучающая состав, строение и свойства веществ, а также их превращения и явления, которые сопровождают эти превращения.

Химия зародилась в Египте - технически передовой стране древнего мира. Здесь она считалась «божественной» наукой и тщательно скрывалась от всех непосвященных, но она все же просачивалась и в другие страны. Так, например, арабы переделали первоначальное название «химия» в «алхимию», прибавив к этому слову характерную для арабского языка приставку «ал». Понятие «алхимия» стало впоследствии характеризовать целую эпоху в истории химической науки.

В современной химии отдельные ее области - неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, химия полимеров стали в значительной степени самостоятельными науками. На законах химии базируются многочисленные прикладные технические науки - химическая технология, металлургия и др.; химия прямо или косвенно участвует в формировании мировоззрения человека, определяет его

подход к окружающему миру, его пониманию и объяснению наблюдаемых явлений.

Биология в современном представлении - совокупность наук о живой природе, об огромном многообразии вымерших и ныне населяющих Землю живых существ, их строении и функциях, происхождении, распространении и развитии, связях друг с другом и с неживой природой. Биология устанавливает общие и частные закономерности, присущие жизни во всех ее проявлениях.

Психология - наука о психике как функции мозга, заключающейся в отражении действительности, о закономерностях психических процессов (ощущений, восприятий, мышления, речи, памяти, внимания и т.д.), и закономерностях формирования психических свойств личности (интересов, темперамента, характера и т.д.).

Экология - наука, изучающая взаимоотношения организмов между собой и с окружающей средой. В идеале она стремится раскрыть и познать все многообразие взаимосвязей между населяющими нашу планету растениями, животными, грибами, микроорганизмами и средой их обитания. Современная экология вышла за рамки биологической науки и является комплексной, интегрированной социально-естественной наукой.

§2. Концепции развития химии веществ

Развитие химии веществ условно можно разделить на три этапа: - донаучный (до Бойля) этап, характеризуется описанием свойств материальных частиц на основе наблюдений, отсутствием систематизированного подхода и др.; -научный (с Бройля) этап, с середины XVII в. Появление учения об элементах и их соединениях, изучение структуры веществ, кинетические теории и др.; -современный этап, успехи биохимии, учение об эволюционной химии, информациологический подход в изучении химии и др.

Современная химия представлена множеством различных теорий из разных областей естествознания, в которых скрывается нечто в высшей степени важное и интересное, определенный порядок, обуславливающий ход развития химических наук.

В середине XX в. многие ученые считали излишняя «физикализация» химии приведет к простому сведению химических явлений к физическим процессам перемещения атомных ядер и электронов, и как следствие к концу химической науки. Однако на стыке химии и физики появление и развитие новых научных

направлений привели к естественной фундаментализации химических знаний.

Первой концепцией вещества является «учение об элементах и их соединениях», начало которому положил Бойль. Все свойства вещества выводится из его состава. Это учение непрерывно развивалось, видоизменялось, и решала основную проблему соотношения состава и свойств:

Состав → свойства

С появлением второй концепции «системы структурных теорий» стало ясно, свойства соединений зависят не только от состава; они определяются еще и структурой:

Структура → состав → свойства

Химия из науки преимущественно аналитической стала превращаться в науку синтетическую.

Появление представлений о структуре соединений вызвало определенных уточнений в понятии свойства. При синтезе понятий структура и свойства появляется производная – функция:

Структура → состав → свойства → функция

Концепция реакционной способности показывает необходимости учета кинетических факторов. Для изучения кинетической системы надо ввести понятие организации, что более подробно объясняет познавательный процесс:

Организация → структура → состав → свойства → функция

Дальнейший переход к изучению и теоретическому описанию систем высшего уровня организации, например открытых самоорганизующихся систем, можно представить в следующей схеме:

***Организация → структура → состав → программирование →
свойства → функция***

§3. Физические величины и их единицы

Необходимым элементом любого измерения является физическая величина.

Физическая величина - это характеристика физических объектов и явлений материального мира, общая в качественном отношении для множества объектов или явлений, но индивидуальная для каждого из них в количественном отношении.

К физическим величинам относятся: масса, объем, температура, плотность, молярная масса и т.д.

Одна и та же физическая величина, как определенное свойство, измеренная для разных объектов, веществ, фаз, систем, отличается своим размером.

Размер физической величины конкретного объекта – количественное содержание характеристики физического объекта или явления.

Физические величины необходимо измерить, т.е. опытным путем установить, сколько раз в физической величине содержится элементарная порция, называемая единицей измеряемой величины.

Единицей измерения [A] физической величины A называется условно выбранная физическая величина, имеющая тот же самый физический смысл, что и величина A.

Например, в качестве единицы времени принимают секунду, минуту, час. Выбор такой единицы в конкретной системе произволен и закрепляется международными соглашениями и ГОСТами стран. Таким образом, единицы физических величин применяют для количественной оценки этих физических величин. Мы говорим, что величина A измерена, если известно, сколько раз в A содержится единица измерения [A].

Значение физической величины – это оценка ее размера в виде некоторого числа принятых для ее измерения единиц.

Значение конкретной физической величины выражается произведением отвлеченного числа на принятую для данной физической величины единицу и может быть представлено формулой:

$$A = \{A\} \cdot [A], \quad (1),$$

где A – значение конкретной физической величины, {A} – отвлеченное число, называемое числовым значением физической величины,

[A] – принятая единица измерения физической величины.

Примечание: числовое значение {A} физической величины является просто числом, без добавления какой-либо информации.

$A = \{A\} \cdot [A]$, указание значения величины A (ее измеренного значения) приводит к необходимости указания соответствующих единиц.

Например, $m_a(^{12}\text{C}) = 1,9993 \cdot 10^{-26}$ кг, где $1,9993 \cdot 10^{-26}$ – отвлеченное число, представляющее числовое значение массы; кг – принятая в данном случае единица массы (вернее, обозначение единицы

массы – килограмм); $1,9993 \cdot 10^{-26}$ кг – значение массы атома изотопа углерода-12.

Для выражения больших или малых значений физических величин применяют *кратные* или *дольные* единицы, которые, соответственно, больше или меньше в целое число раз отвечающих им исходных величин. В СИ приняты десятичные кратные и дольные единицы, образуемые с помощью множителей и приставок. Сама физическая величина при этом не изменяется (смотрите таблицу 1).

Таблица 1

Приставки для образования* кратных и дольных единиц от единиц СИ.

Множитель	Десятичное представление величины	Приставка	Символ
10^{12}	1 000 000 000 000	тера	Т
10^9	1 000 000 000	гига	Г
10^6	1 000 000	мега	М
10^3	1 000	кило	к
10^{-1}	0,1	деци	д
10^{-2}	0,01	санти	с
10^{-3}	0,001	милли	м
10^{-6}	0,000 001	микро	мк
10^{-9}	0,000 000 001	нано	н
10^{-12}	0,000 000 000 001	пико	п

Физические величины и их единицы, входящие в систему и условно принятые в качестве независимых друг от друга величин и единиц, образуют **основные** физические величины и единицы системы.

Физические величины, входящие в систему, но определяемые через ее основные величины, получили название **производных величин** системы, а их единицы – **производные единицы**.

В табл. 2 приведены названия и обозначения семи основных физических величин и их единиц в СИ. Первичные стандарты, используемые для определения основных единиц СИ, были выбраны по принципу их воспроизводимости, неизменяемости и возможности использования для точных измерений, но в целом выбор был произволен.

Таблица 2.

**Названия и обозначения основных физических величин
и их единиц в СИ.**

Физическая величина	Размерность	Символ	Единица			Обозначения, рекомендуемых кратных и дольных единиц
			Название	Обозначение		
				Русское	Международное	
Длина	L	<i>l</i>	метр	м	m	мм, мкм, нм
Масса	M	<i>m</i>	килограмм	кг	kg	мг, мкг
Количество вещества	N	<i>n</i>	моль	моль	mol	ммоль, мкмоль
Время	T	<i>τ, t</i>	секунда	с	s	мс, мкс, нс
Термодинамическая температура	θ	<i>T</i>	кельвин	К	K	кК, мК, мкК
Сила электрического тока	I	<i>I</i>	ампер	А	A	мА, мкА, нА, пА
Сила света	J	<i>J</i>	кандела	кд	cd	

1. *Метр* (м) — единица длины. Метр равен длине 1650 763,73 волн в вакууме излучения, соответствующего переходу между уровнями $2p^{10}$ и $5d^5$ атома криптона-86.

2. *Килограмм* (кг) — единица массы. Килограмм равен массе международного эталона килограмма.

3. *Секунда* (с) — единица времени. Секунда равна 9192 631 770 периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133.

4. *Ампер* (А) — единица силы тока. Ампер равен силе неизменяющегося тока, который при прохождении по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малой площади сечения, расположенным в вакууме на расстоянии 1 м один от другого, вызвал бы на участке проводника длиной 1 м силу взаимодействия, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Н.

5. *Кельвин* (К) — единица термодинамической температуры. Кельвин равен $1/273,16$ части термодинамической температуры тройной точки воды. В Кельвинах выражается также интервал или разность температур.

6. *Моль* (моль) — единица количества вещества. Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же формульных единиц, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. *Формульные единицы в химии* — это реально существующие частицы,

такие, как атомы (К, С, О), молекулы (H_2O , CO_2), анионы (I^- , SO_4^{2-}), катионы (K^+ , Ca^{2+}), радикалы, условные молекулы и любые другие частицы вещества или определенные группы таких частиц.

7. Кандела (кд) — единица силы света. Кандела равна силе света, испускаемого с поверхности площадью $1/600\,000\text{ м}^2$ полного излучателя в перпендикулярном направлении при температуре излучателя, равной температуре затвердевания платины при давлении $101\,325\text{ Па}$.

Одной из важнейших характеристик физической величины является ее размерность.

***Размерность** физической величины отражает связь данной величины с величинами, принятыми за основные в рассматриваемой системе.*

Для основных величин в СИ условно приняты следующие размерности:

Размерности записываются прописными буквами и печатаются прямым шрифтом. Размерность величины A обозначается так: $\dim A$ ($\dim$ (англ.) от dimension – размерность). Размерность производной физической величины представляет собой произведение размерностей основных физических величин, возведенных в соответствующие степени. В общем виде размерность любой физической величины A может быть выражена равенством:

$$\dim A = L^a M^b N^c T^d,$$

где a, b, c, d , – целые числа, показатели размерности физической величины A .

Различают размерные и безразмерные физические величины.

***Размерной физической величиной** называют такую величину, в размерности которой хотя бы один из показателей размерности не равен нулю.*

Например, молярная масса вещества – размерная величина:

$$M(B) = \frac{m(B)}{n(B)}, \dim M = M \cdot N^{-1},$$

показатель размерности M равен единице, а показатель размерности N^{-1} равен минус единице.

Размерные величины: молярная масса, молярный объем, плотность, количество теплоты, сила, вес и др.

Безразмерной называется величина, численное значение которой не зависит от выбора системы единиц измерения. В размерности такой физической величины все показатели размерности равны нулю.

Например, относительная молекулярная масса – безразмерная величина:

$$M_r(B) = \frac{m_M}{1/12 m_a(^{12}_6C)}, \dim M_r = M M^{-1} = M^0 = 1.$$

Показатель размерности M равен нулю, а размерность относительной молекулярной массы равна единице.

Еще примеры безразмерных физических величин: относительная атомная масса, относительная плотность, массовая, объемная и молярная доли и др.

Безразмерные физические величины могут быть относительными и логарифмическими.

Относительные физические величины определяют как отношение двух величин одной и той же природы.

Например, относительные атомные и молекулярные массы, массовые, объемные и молярные доли компонентов в системе, относительные плотности одного газа по другому и др.

Размерность безразмерных относительных величин равна единице.

Логарифмические физические величины определяют как логарифм (при том или ином основании) относительной величины.

Например, уровень звукового давления, уровень звуковой мощности, частотный интервал и др.

Большинство производных величин определяют из простейших уравнений связи между физическими величинами. Уравнениями связи между физическими величинами являются уравнения, в которых под буквенными символами понимают физические величины. Например, уравнение связи между молярной массой вещества, его массой и количеством вещества имеет вид:

$$M(B) = \frac{m(B)}{n(B)}, [\text{кг/моль}].$$

§1. Некоторые понятия о химическом веществе

Предметом изучения химии являются, прежде всего, химические элементы и химические вещества. В настоящее время известно более 125 млн, химических веществ и все они образованы химическими элементами, которых известно всего лишь 118 (из них 88 найдены на Земле). Химические элементы - это составные части простых и сложных веществ.

Химический элемент — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра. Химические элементы, встречающиеся в природе в существенных количествах (а таких 50), примерно половина (25) составляют *биогенные элементы*. Биогенные элементы постоянно присутствуют в живых организмах, они по содержанию делятся на макро- и микроэлементы (рис 1.1).



Рис.1.1. Схема содержания биогенных элементов в организме.

Макроэлементы присутствуют в организмах в больших концентрациях и делятся на две группы — *основные* (C, H, N, O, P, S) (органогены), из которых строятся биомолекулы клетки (белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы) и *другие* (Ca, Mg, Na, K, Cl).

Микроэлементы входят в организм в небольших концентрациях, но их недостаток или избыток приводит к серьезным заболеваниям.

Характерные симптомы дефицита химических элементов в организме человека вызывают различные заболевания (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Элемент	Типичный симптом при дефиците
Co	Замедление роста скелета
Mg	Мышечные судороги
Fe	Анемия, нарушение иммунной системы.
Zn	Повреждение кожи, замедление роста, замедление сексуального созревания
Cu	Слабость артерий, нарушение деятельности печени, вторичная анемия
Mn	Бесплодность, ухудшение роста скелета
Mo	Замедление клеточного роста, склонность к кариесу.
Co	Злокачественная анемия
Ni	Депрессия, дерматиты
Cr	Симптомы диабета
Si	Нарушение роста скелета
F	Кариес зубов
I	Нарушение работы щитовидной железы.
Se	Мышечная (в частности сердечная) слабость

Химическое вещество или *химическое соединение* можно рассматривать как химическую систему, имеющую определенный состав (природу и число частиц), строение (пространственное расположение частиц) и характерные, постоянные в данных условиях, физические и химические свойства. Вещества, состоящие из атомов только одного элемента, называются *простыми* (C, Si, Fe, N₂, O₂, Cl₂ и др.), а из атомов двух или более элементов (SiO₂, H₂O, CO₂, Na₂SO₄ и др.) - *сложными*. Известно ~500 простых веществ, что естественно больше, чем химических элементов, т.е. один и тот же элемент может образовать несколько простых веществ (*аллотропия*). Например, химический элемент кислород образует два простых вещества (кислород O₂ и озон O₃), а химический элемент углерод - пять простых веществ (алмаз, графит, карбин, фуллерен, трубчатый углерод). Бесконечность в разнообразии химических веществ наглядно

иллюстрируется при переходе от низкомолекулярных соединений (кислород, азот, водород, вода, мономеры) к высокомолекулярным (олигомеры, полимеры).

В общем виде классификация химических веществ может быть представлена следующим образом (рис 1.2).



Рис.1.2. Схема общей классификации химических веществ.

§2. Уровни организации вещества

Несмотря на многообразие веществ, все они образованы сочетанием однотипных частиц. Основными частицами в мироздании являются элементарные (фундаментальные) частицы, а затем идет их усложнение.

Элементарные частицы → субатомные частицы → атомные частицы → молекулярные частицы → ассоциаты и агрегаты атомов и молекул → кристаллы → минералы → горные породы.

Так выглядят постепенные ступени усложнения, на каждой из которых мы имеем дело с совокупностью частиц, отличающихся своей природой, свойствами, степенью связанности, прочностью связей и т.д.

Элементарные (фундаментальные) частицы - частицы, которые согласно существующим представлениям нельзя считать состоящими из других частиц. В настоящее время считается, что «фундаментальными»

частицами являются кварки — шесть видов и лептоны - шесть видов. Кварки входят в состав нуклона, а одним из представителей лептонов является электрон.

Атомная частица первейшая частица химической организации вещества, представляет собой систему взаимодействующих элементарных частиц и состоит из ядра и электронов. Атомными частицами могут быть атом и производные от него: атомный ион, атомный радикал и атомный ион - радикал.

Атом - электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Ядро атома состоит из удерживаемых ядерными силами Z протонов и N нейтронов, представляющих собой два различных состояния единой ядерной частицы - нуклона. В состав каждого нуклона входит три кварка. Теоретически доказано, что протон состоит из одного набора трех кварков (u -, u -, d -), а нейтрон — из другого (d -, d -, u -); кварки удерживаются вместе сильными цветовыми взаимодействиями (рис. 1.3). Атом не имеет заряда. *Атомный ион* имеет положительный или отрицательный заряд: Na^+ , Cl^- .

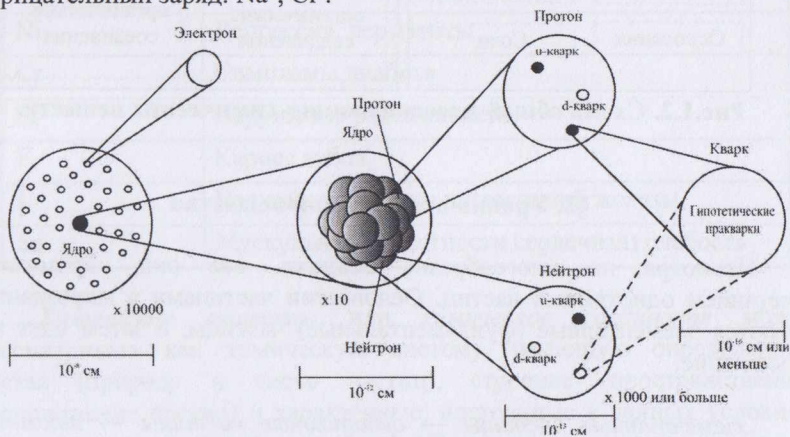
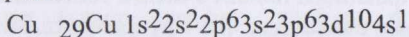


Рис.1.3. Структура ядра атома.

Радикал — частица, содержащая в своей структуре непарные электроны: атом Na : $11\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; атом Cl : $17\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Атомный ион — радикал — частица, имеющая заряд и непарные электроны.



$\text{Cu}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^0$ – ион – радикал

Атомные частицы – химически неделимые частицы.

Молекулярные частицы – наименьшая совокупность атомных частиц, химически связанных в определенном порядке и обладающих устойчивой структурой. Различают: молекулы, молекулярные ионы, молекулярные радикалы, молекулярные ион-радикалы.

Молекула – электронейтральная частица, состоящая из двух или более химически связанных атомов одного или нескольких элементов. Для веществ молекулярного строения – это мельчайшая частица, которая может существовать самостоятельно и, независимо от способа ее получения, сохраняет химические свойства этих веществ. Молекулы различают по следующим признакам:

- вида входящих в них атомов – на молекулы простых (H_2 , Cl_2) и сложных (H_2O , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) веществ;
- числа атомов – на молекулы двухатомные (O_2), трехатомные (O_3), четырехатомные (P_4) и т.д.;
- размера – на молекулы и макромолекулы (они входят в состав олигомеров и полимеров);
- геометрической формы – на молекулы плоскостные (линейные – CO_2 , угловые – H_2O , треугольные – BCl_3 и др.), молекулы тетраэдрической формы (CH_4), макромолекулы шарообразные (некоторые белки), волокнистые (полиэтилен, целлюлоза).

Молекулярные ионы имеют заряд – SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д.

Молекулярные радикалы – частицы, имеющие в своей структуре неспаренные электроны, эти молекулы обладают парамагнетизмом (втягиваются в магнитное поле) – NO , NO_2 , O_2 .

Молекулярные ион-радикалы – частицы, имеющие заряд и неспаренные электроны – O_2^+ , N_2^+ – такие частицы содержатся в верхних слоях атмосферы.

Атомные или молекулярные частицы, объединяясь между собой, образуют ассоциаты и агрегаты, конкретные химические вещества.

Тесты для самоконтроля

1. Химический элемент – это:

1. Простое вещество, встречающееся в природе в свободном состоянии;
2. Вид атомов с одинаковым зарядом ядра;
3. Вид атомов с одинаковой атомной массой;
4. Атомы, в составе простых веществ;
5. Атомы с одинаковым числом электронов;
6. Атомы, в составе сложных веществ.

II. Органогенами являются:

1. Железо, селен;
2. Углерод, водород;
3. Кальций, хлор;
4. Кислород, азот;
5. Фосфор, сера;
6. Йод, натрий.

III. К аллотропным модификациям углерода относятся:

1. Кремний;
2. Алмаз;
3. Карбин;
4. Сера;
5. Фосфор;
6. Фуллерен;
7. Графит.

IV. Единственным веществом в природе, которое одновременно может находиться в трех агрегатных состояниях, является:

1. Углекислый газ;
2. Вода;
3. Аммиак;
4. Кислород;
5. Этиловый спирт.

V. Молекула – это:

1. Мельчайшая частица любого вещества;
2. Электронейтральная частица, состоящая из двух или более, химически связанных атомов одного или нескольких элементов;
3. Первичный уровень организации химического вещества;
4. Составная часть кристалла поваренной соли;
5. Составная часть кристалла йода;
6. Мельчайшая частица алмаза.

§3. Периодический закон Д.И.Менделеева и периодическая система химических элементов

Периодический закон и периодическая система элементов Д.И.Менделеева - величайшее достижение химической науки, основа современной химии.

Излагая сущность открытого им закона, Д.И.Менделеев написал: *«...свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов»* (Д.И.Менделеев, Основы химии, т.2, изд.13, М., изд. АН СССР, 1947, 80-81). Этот закон и составленная в соответствие с ним периодическая система элементов была открыта 1 марта 1869 года; усовершенствование и развитие закона продолжается и по настоящее время.

Сегодня известно более 500 вариантов изображения периодической системы, но наибольшее распространение получили три варианта - *длиннопериодный* (периоды располагались одной строкой),

короткопериодный (в этом варианте периоды делились на ряды, а группы - на главную и побочную подгруппы) и *полудлинный* (в нем лантаноиды и актиноиды вынесены из 6 и 7 периодов и помещены под системой отдельно).

Короткопериодный вариант периодической системы состоит из периодов, рядов и групп. В периодической системе имеются по горизонтали 7 периодов - 1, 2, 3 - малые периоды (2, 8, 8 элементов); 4, 5, 6, 7- большие периоды (18, 18, 32 элементов). Каждый период, кроме первого, начинается элементом, образующим в виде простого вещества - щелочной металл и заканчивается элементом, образующим в виде простого вещества благородный газ.

Номер элемента - порядковый или атомный номер, т.е. заряд ядра атома.

В системе 10 рядов. Каждый малый период состоит из одного ряда. Каждый большой период состоит - из двух рядов: четного (верхний) и нечетного (нижнего).

В 6 периоде вслед за La (57) следует четырнадцать элементов с порядковыми номерами 58 - 71: *лантаноиды* («подобные» La); в 7 периоде вслед за Ac (89) - *актиноиды* (порядковые номера 90 - 103).

В периодической системе по вертикали расположено восемь групп. Номер группы связан со степенью окисления элементов, проявляемой ими в соединениях. Как правило, высшая степень окисления соответствует номеру группы.

Исключение: F (степень окисления -1), O (степень окисления -2, +1, +2).

В восьмой группе размещены элементы, образующие в качестве простых веществ, благородные газы.

Ранее считалось, что они неспособны образовывать химические соединения, но это не подтвердилось. В 1962 г. было изучено первое соединение XeF_4 . Каждая группа (в короткопериодном варианте) делится на две подгруппы - главную и побочную (одни элементы смещены вправо, другие - влево). Главную подгруппу составляют s- и p-элементы. Побочную группу составляют элементы больших периодов. Восьмая группа отличается от остальных. Кроме главной подгруппы (He) она содержит три побочных подгруппы (Fe, Co, Ni). Химические свойства элементов главных и побочных подгрупп значительно различаются: в VIIA элементы образуют в качестве простых веществ неметаллы, в побочной - металлы, т.е. подгруппы объединяют наиболее сходные между собой элементы. Все элементы, кроме He, Ne, Ar образуют соединения. Элементы главных подгрупп, начиная с четвертой, образуют газообразные водородные соединения - RH_4 , RH_3 ,

RH_2 , RH . Свойства элементов в подгруппах закономерно изменяются сверху вниз - у простых веществ в главных подгруппах усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические (в главных).

Длиннопериодная форма периодической системы также содержит семь периодов и 32 группы, из которых 14 (лантаноиды и актиноиды) - помещены внизу таблицы. Группы нумеруют римскими цифрами, а подгруппы - буквами А и Б.

§4. Электроны в атомах

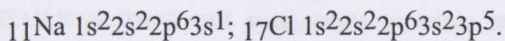
Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням изображаются в виде электронных формул. Каждый электрон в атоме занимает свободную орбиталь с наиболее низкой энергией, отвечающей его прочной связи с ядром - принцип наименьшей энергии.

С ростом порядкового номера элемента электроны заполняют орбитали и уровни в порядке возрастания их энергий: уровни - от первого к седьмому, а подуровни - в последовательности $s - p - d - f$. Последовательность возрастания энергии определяется опытным путем. В соответствие с этим составлен ряд последовательного заполнения электронами орбиталей атомов элементов периодической системы. Этот ряд имеет такой вид:

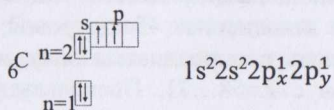
Энергетические уровни	1	2	3	4	5	6	7
Энергетические подуровни	1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d7p

Орбиталь с наименьшей энергией - 1s орбиталь, у атома водорода занята его единственным электроном: $1H \ 1s^1$. Электронная формула атома He $1s^2$.

У элементов II периода L-подуровень ($n=2$), причем сначала орбиталь s-подуровня, а затем три орбитали p-подуровня. Третий электрон в атоме $3Li$ занимает 2s-орбиталь: $3Li \ 1s^2 2s^1$; $4Be \ 1s^2 2s^2$. Пятый электрон у атома B занимает 2p-орбиталь: $5B \ 1s^2 2s^2 2p^1$. Далее у атомов C, N, O, F, Ne идет заполнение 2p-орбитали: $6C \ 1s^2 2s^2 2p^2$; $7N \ 1s^2 2s^2 2p^3$; $8O \ 1s^2 2s^2 2p^4$; $9F \ 1s^2 2s^2 2p^5$; $10Ne \ 1s^2 2s^2 2p^6$. Для элементов 3-го периода у атомов начинается заполнение третьего уровня, состоящего из 3s, 3p, 3d подуровней:



Графическое изображение электронной формулы:



Орбитали подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами.

Порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней теоретически обуславливает периодическую систему элементов Д.И. Менделеева. Период начинается элементом, в атоме которого на внешнем уровне находится один электрон – H – ns^1 . Завершается период элементом, образующим благородный газ – He – $1s^2$ и другие элементы, которые имеют на внешнем уровне электронную конфигурацию $ns^2 np^6$.

Первый период содержит два элемента – H ($Z=1$) и He ($Z=2$). Второй период начинается химическим элементом Li ($Z=3$) и завершается Ne ($Z=10$); во втором периоде восемь элементов. Третий период начинается с Na ($Z=11$); с него же началось заполнение третьего энергетического уровня. Завершается элементом, образующим благородный газ Ar ($Z=18$); в третьем периоде восемь элементов.

Четвертый период начинается с K ($Z=19$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; его 19-ый электрон заполняет 4s подуровень, энергия которого ниже энергии 3d подуровня. Внешний 4s-электрон придает ему свойства, сходные с элементом Na. У 20Ca 4s-подуровень заполняется двумя электронами. С элемента Sc ($Z=21$) начинается заполнение 3d-подуровня, т.к. он энергетически более выгоден, чем 4p-подуровень. Пять орбиталей 3d-подуровня могут быть заняты десятью электронами, что осуществляется у атомов от Sc ($Z=21$) до Zn ($Z=30$). Электронное строение: Sc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$; Zn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. В атомах последующих элементов вплоть до Kr ($Z=36$) идет заполнение 4p-подуровня; в четвертом периоде восемнадцать элементов.

Пятый период содержит элементы от Rb ($Z=37$) до Xe ($Z=54$); заполнение их энергетических уровней идет так же, как у элементов четвертого периода. После Rb и Sr у десяти элементов от V ($Z=39$) до Cd ($Z=48$) заполняется 4d-подуровень, после чего электроны заполняют 5p-подуровень. В пятом периоде, как и в четвертом, восемнадцать элементов.

В атомах элементов шестого периода у Cs ($Z=55$) и Ba ($Z=56$) заполняется 6s-подуровень. У La ($Z=57$) один электрон поступает на 5d-подуровень, после чего заполнение этого подуровня приостанавливается, а начинается заполнение 4f-подуровня, семь орбиталей которого могут быть заняты четырнадцатью электронами. Это происходит у атомов элементов с $Z=58...71$. Поскольку у этих элементов заполняется глубинный 4f-подуровень третьего снаружи уровня, они обладают весьма близкими химическими свойствами.

С гафния ($Z=72$) возобновляется заполнение 5d-подуровня и заканчивается у Hg ($Z=80$), после чего электроны заполняют 6p-подуровень. Заполнение уровня завершается у элемента, образующего благородный газ, радон ($Z=86$); в шестом периоде тридцать два элемента.

Седьмой период до последнего времени был незавершенным. Заполнение электронами электронных уровней аналогично шестому периоду. У франция ($Z=87$) и Ra ($Z=88$) заполняется 7s-подуровень, а затем электрон поступает на 6d-подуровень Ac ($Z=89$), после которого начинает заполняться 5f-подуровень 14-ю электронами; это происходит у атомов с $Z=90$ до $Z=103$.

У элементов с порядковыми номерами 104 – 112 идет заполнение 6d-подуровня; комиссия ИЮПАК присвоила этим элементам следующие названия: 104 – Резерфордий (Rf); 105 – Дубний (Db); 106 – Сиборгий (Sg); 107 – Борий (Bh); 108 – Хассий (Hs); 109 – Мейтнерий (Mt). Синтезированным в последнее время элементам 110, 116, 118 (США), 111, 112 (Германия), 114 (Россия) названия пока не присвоены. Со 113-го элемента идет заполнение 7p-подуровня: 113($7p^1$) – аналог Tl; 114 ($7p^2$) – аналог Pb; 115($7p^3$) – аналог Bi; 116($7p^4$) – аналог Po; 117($7p^5$) – аналог At; 118($7p^6$) – аналог Rn. Упомянутая седьмой период, и гипотетически предполагается, что начинается восьмой период.

Актиноиды и лантаноиды обладают многими сходными химическими свойствами. В зависимости от того, какой подуровень заполняется электронами последним, все элементы делятся на четыре типа (семейства):

1. s-элементы - электронами заполняется s-подуровень внешнего слоя. К ним относятся первые два элемента каждого периода;
2. p-элементы - электронами заполняется p-подуровень внешнего уровня. Это последние шесть элементов каждого периода (кроме первого и седьмого);
3. d-элементы - электронами заполняется d-подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем уровне остается один или два электрона

(Pd=0). К ним относятся элементы вставных декад больших периодов, расположенных между s- и p-элементами (их также называют переходными элементами);

4. f-элементы - электронами заполняется 4f-подуровень третьего снаружи уровня, на внешнем уровне – два электрона. Это лантаноиды и актиноиды.

Элементы одного типа имеют ряд общих химических свойств.

Итак, периодическая система Д.И.Менделеева является естественной классификацией химических элементов по электронной структуре их атомов. Учение о строении атома вскрыло глубокий физический смысл периодического закона. Главной характеристикой атома является положительный заряд ядра. Это более общая и точная характеристика атома, а значит, и элемента. Заряд ядра определяет число электронов в электронной оболочке атома, ее строение и тем самым все свойства элемента и его положение в периодической системе. В связи с этим изменена и формулировка закона:

Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.

Теория строения атомов объясняет периодические изменения свойств элементов. Возрастание положительных зарядов атомных ядер от 1 до 118 обуславливает периодическое повторение строения внешнего энергетического уровня. А поскольку свойства элементов, в основном, зависят от числа электронов на внешнем уровне, то и они периодически повторяются. В этом физический смысл периодического закона.

В свете учения о строении атомов становится обоснованным разделение всех элементов на семь периодов. Номер периода соответствует числу энергетических уровней атомов, заполняемых электронами. Легко объяснимо и деление групп на подгруппы, основанное на различии в заполнении электронами энергетических уровней. У элементов главных подгрупп заполняются или s-подуровни (s-элементы) или p-подуровни (p-элементы) внешних уровней. У элементов побочных подгрупп заполняется d-уровень второго снаружи уровня (d-элементы). У лантаноидов и актиноидов (f-элементы) заполняются, соответственно, 4f- и 5f-подуровни. В каждой подгруппе объединены элементы, атомы которых имеют сходное строение внешнего электронного уровня. При этом атомы элементов главных подгрупп содержат на внешних уровнях число электронов равное соответствующему номеру группы. В побочные же подгруппы входят элементы, атомы которых имеют на внешнем уровне по два или по

одному электрону. Различия в строении обуславливают и различия в свойствах элементов разных подгрупп одной группы. Так, на внешнем уровне атомов элементов подгруппы галогенов имеется по семь электронов, а подгруппы металлов – по два электрона. Первые образуют в качестве простых веществ типичные неметаллы, вторые – металлы. Но у элементов этих подгрупп есть и общие свойства - вступая в химические реакции, все они (за исключением фтора) могут отдавать по семь электронов на образование химической связи.

Таким образом, у элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних уровней, в чем состоит основное различие в свойствах элементов главных и побочных подгрупп. Отсюда следует, что номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химической связи – в этом физический смысл номера группы. С позиции теории строения атома легко объясняется и тот факт, что с ростом заряда ядра металлические свойства простых веществ в каждой подгруппе возрастают, а неметаллические – убывают. Например, сравнив распределение электронов по уровням у F и I (2, 7 и 2, 8, 18, 18, 7, соответственно), можно отметить, что у них во внешнем уровне по семь электронов, что указывает на сходство свойств. Однако внешние электроны в атоме йода находятся дальше от ядра, чем в атоме фтора и поэтому удерживаются слабее.

Строение атомов, обуславливает две закономерности:

1. Изменение свойств элементов по горизонтали – в периоде слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства простых веществ, образованных этими элементами;

2. Изменение свойств элементов по вертикали – в главной подгруппе с ростом порядкового номера усиливаются металлические свойства простых веществ, образованных этими элементами.

С позиций строения атома объяснимо положение водорода в периодической системе. Атом водорода имеет один электрон, который может быть отдан атомам других элементов. Т.к. это свойство проявляют атомы всех элементов, начинающих периоды – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, то водород должен стоять в первой группе. Но атом водорода обладает способностью, подобно атомам галогенов, присоединять еще один электрон, и тогда он должен находиться в седьмой группе. Такая двойственность в химическом поведении водорода является причиной того, что его помещают в двух группах. В четырех местах периодической системы элементы расположены не в порядке возрастания их атомных масс:

1. Ag (39,948) – K (39,098); 2. Co (58,993) – Ni (58,7);
3. Te (127,6) – I (126,904); 4. Th (232,038) – Pa (231,035).

Эти отступления считали недостатками периодической системы, но опытное определение заряда ядер этих четырех пар элементов подтвердило, что Д.И.Менделеев расположил их в правильной последовательности: $18\text{Ag} - 19\text{K}$; $27\text{Co} - 28\text{Ni}$; $52\text{Te} - 53\text{I}$; $90\text{Th} - 91\text{Pa}$.

В настоящее время все места в периодической системе заполнены в промежутке от $Z=1$ до $Z=118$; возможность открытия новых элементов не исключается.

Тесты для самоконтроля

I. Периодический закон был открыт:

1. А Шанкуртуа; 2. Д.И.Менделеевым;
3. У.Одлингом; 4. А.Авогадро;
5. И.Доберейнером; 6. Дж. Ньюлендсом.

II. В основу периодической системы Д.И.Менделеева положена следующая характеристика элемента:

1. Заряд ядра атома; 2. Относительная атомная масса; 3. Число электронных уровней;
4. Число электронов в атоме. 5. Масса атома.

III. В настоящее время число открытых химических элементов составляет:

1. 62; 2. Более 500; 3. 118; 4. 150; 5. 220.

IV. В периодической системе элементов Д.И.Менделеева имеется периодов:

1. Три; 2. Четыре; 3. Семь; 4. Восемь.

V. Порядковый номер элемента, который находится в четвертом периоде в главной подгруппе второй группы:

1. 10; 2. 20; 3. 30; 4. 25; 5. 41.

§5. Химическая связь и строение молекул

Химическая связь - результат взаимодействия атомов при образовании химически устойчивой многоатомной системы, характеризующейся перестройкой электронных оболочек связывающихся атомов. При этом происходит перераспределение электронной плотности в области химической связи и понижение полной энергии системы по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов или атомных агрегатов, из которых она образована. По способу перераспределения электронной плотности

различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

Ковалентная связь образуется парой электронов, обобществленной двумя атомами. При симметричном распределении общей электронной пары между атомами одного и того же элемента образуется *ковалентная неполярная связь*. Если взаимодействуют атомы разных химических элементов, то электронная пара смещена к более электроотрицательному атому и образуется *ковалентная полярная связь*. Для объяснения механизма образования и свойств ковалентной связи используются две квантово-механические теории - метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО). Коротко остановимся на методе ВС.

Основные положения метода ВС были заложены расчетами образования молекулы водорода В. Гейтлером и Ф. Лондоном (1927 г.) и получили развитие в работах Л. Полинга, Д. Слейтера, Ф. Гунда и др (1929 - 31г.).

Метод основан на положениях о двухцентровых химических связях между атомами, образуемых двумя электронами. Согласно квантово-механическим представлениям взаимодействие может привести к образованию молекулы только при условии, что спины электронов сближающихся атомов антипараллельны. Например, при сближении атомов энергия системы вначале понижается, что связано с появлением новых сил притяжения между ядрами и электронами взаимодействующих атомов (рис.1.4, кр.1). Но при достижении достаточно малого расстояния между ядрами начинается очень быстрое возрастание межъядерного отталкивания. Вследствие этого кривая зависимости энергии системы от межъядерного расстояния проходит через минимум, который характеризует равновесную длину связи в молекуле; для молекулы водорода она составляет 74 пм. При больших или меньших расстояниях между ядрами система обладает более высокой энергией. Если спины электронов параллельны, то потенциальная энергия пары электронов монотонно повышается при их сближении (рис.1.4, кр.2). Потенциальная яма при этом не наблюдается и химическая связь не образуется.

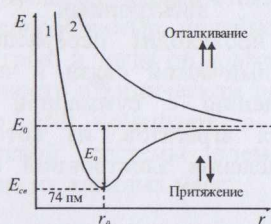


Рис.1.4.Кривые энергии для двух атомов водорода, между которыми возникает (кр. 1) и не возникает (кр. 2) химическая связь.

Основные положения метода ВС

1. Единичную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам. При этом происходит перекрывание волновых функций электронов и между ядрами возникает зона со значительной электронной плотностью. Это приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, т.е. к образованию связи.

2. Связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания волновых функций электронов, образующих связь, наибольшая.

3. Из двух орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

Согласно методу ВС ковалентная связь является локализованной, двухэлектронной и двухцентровой.

Механизмы образования ковалентной связи

В методе ВС различают два механизма образования ковалентной связи: обменный (или механизм спаривания) и донорно-акцепторный.

1. Обменный механизм образования ковалентной связи заключается в обобществлении электронов разных атомов. В этом случае связь образуется за счет перекрывания одноэлектронных орбиталей двух атомов, т.е. на образование связи каждый атом предоставляет по одному электрону. Рассмотрим, например, образование молекулы водорода из атомов водорода: $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2 + 436 \text{ кДж/моль}$

Ядро свободного атома водорода окружено сферически симметричным электронным облаком, образованным $1s$ -электроном. При сближении атомов до определенного расстояния происходит частичное перекрывание их электронных облаков, в результате чего между ядрами возникает зона повышенной электронной плотности, которая усиливает притяжение между ними (рис.1.5). Перекрывание электронных облаков происходит лишь в том случае, если их спины противоположны. Основным критерием при определении типа возникающей в соединении связи является разность в относительной электроотрицательности ($\Delta\text{ОЭО}$) взаимодействующих атомов.

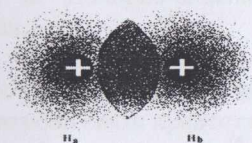


Рис.1.5. Перекрывание $1s$ -орбиталей двух атомов водорода.



Рис.1.6. Ковалентная неполярная связь.

При взаимодействии одинаковых атомов ($\text{H}-\text{H}$, $\text{N}=\text{N}$) возникает ковалентная неполярная связь и $\Delta\text{ОЭО} = 0$ (рис.1.6). Если взаимодействуют атомы различных химических элементов, то всегда наблюдается смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома: $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$, $\text{O} \leftarrow \text{C} \rightleftharpoons \text{O}$

возникающая при этом связь будет ковалентной полярной (рис.1.7), а $\Delta\text{ОЭО} > 0$.

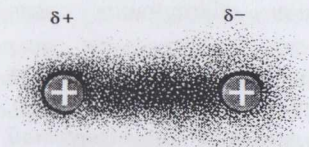
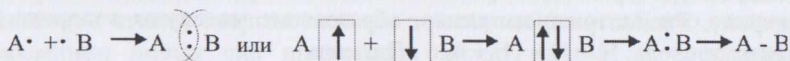


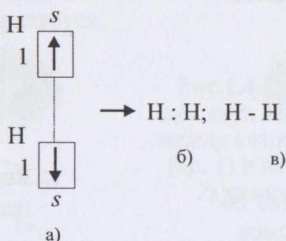
Рис.1.7. Ковалентная полярная связь.

При схематическом изображении ковалентных связей в молекулах или ионах используются формулы Льюиса - каждый электрон условно изображается точкой, а для записи ковалентной связи используется пара точек, помещенных между двумя атомами ($\text{A}:\text{B}$). Пару электронов между атомами изображают также соединительной чертой - валентным штрихом ($\text{A}-\text{B}$); при этом получаем графическое изображение формулы:

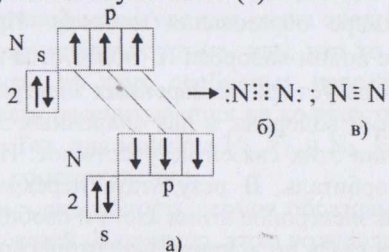


Рассмотрим схему образования молекул водорода, азота и аммиака.

При образовании молекулы водорода ($\text{H}_2 \leftarrow \text{H} + \text{H}$) вначале записываем электронную формулу атома водорода ($1\text{H } 1s^1$), графическое изображение электронных формул взаимодействующих атомов и перекрывание орбиталей с неспаренными электронами (а), затем переходим к формуле Льюиса (б) и к графическому изображению формулы молекулы водорода (в):

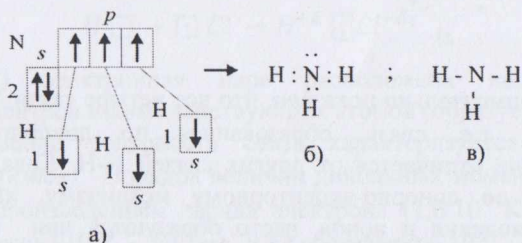
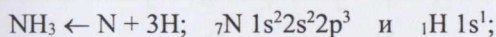


При образовании молекулы азота ($N_2 \leftarrow N + N$) так же вначале записываем электронную формулу атома азота (${}^7N\ 1s^2 2s^2 2p^3$) и графическое изображение электронных формул взаимодействующих атомов, ограничившись только вторым валентным уровнем атома азота, а затем переходим к формуле Льюиса (б) и к графическому изображению формулы молекулы азота (в):



Каждый атом азота содержит по три неспаренных электрона, поэтому в молекуле азота образуются три ковалентных связи. Кроме того, у атомов азота на орбитали 2s содержится еще по два электрона, которые в данном случае не обобществляются и не участвуют в образовании связей; эти электроны называются *неподеленными*.

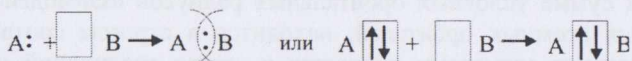
Аналогично можно записать образование молекулы аммиака:



В аммиаке атом азота образует три связи с атомами водорода и имеет еще неподеленную электронную пару.

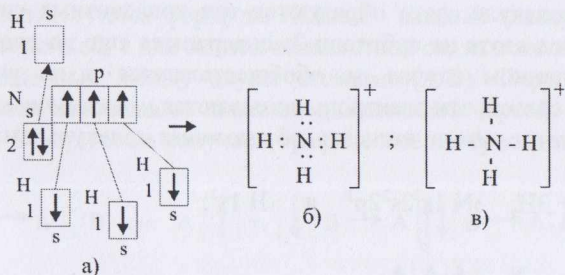
2. *Донорно-акцепторный механизм* образования ковалентной связи.

Связь образуется за счет неподеленной пары одного из атомов или ионов и свободной орбитали другого, т.е. в данном случае оба электрона связи предоставляются только одному атому или иону:



Атом или ион, предоставляющий для образования связи электронную пару, называется *донором*, а ион или атом, имеющий свободную орбиталь и использующий ее для образования связи - *акцептором*. Связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, изображается стрелкой, направленной от донора к акцептору: $A \rightarrow B$.

Рассмотрим образование связи по донорно-акцепторному механизму на примере образования иона NH_4^+ . При взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода H^+ образуется ион NH_4^+ . Атом азота в молекуле NH_3 использует три неспаренных электрона для образования трех связей с атомами водорода, а два спаренных электрона внешнего слоя $2s$ в образовании этих связей не участвуют. Ион водорода $\text{H}^+ 1s^0$ имеет свободную орбиталь. В результате перекрывания орбитали с неподеленной парой электронов атома азота и свободной орбитали иона водорода образуется связь по донорно-акцепторному механизму: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$



Экспериментально показано, что все четыре связи N-H в ионе NH_4^+ равноценны, т.е. связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, не отличается от других связей N-H. Ковалентные связи, образуемые по донорно-акцепторному механизму, характерны для различных молекул и ионов, часто образуются при полимеризации неорганических соединений, при гидратации ионов, при образования координационных соединений и др.

Свойства ковалентной связи

Метод ВС дает теоретическое обоснование следующим характерным свойствам ковалентной связи: длине, энергии, насыщенности, полярности, поляризуемости, направленности и кратности (порядку).

Длина связи (d) - расстояние между ядрами связанных атомов; она близка к сумме условных орбитальных радиусов взаимодействующих валентных атомных орбиталей, находится в строгом соответствии с эффективными размерами входящих в состав соединений свободных

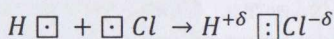
атомов и определяется экспериментально с высокой точностью. Например, в молекулах H_2 , N_2 и $Li_2(r)$ длина связи равна 0,074, 0,110 и 0,268 нм, соответственно. Химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина.

Энергия связи ($E_{св}$) является важной характеристикой, определяющей устойчивость молекулы и ее реакционную способность. Например, в двухатомной молекуле она равна энергии диссоциации на два свободных невозбужденных атома, или, что то же самое, энергии образования молекулы из двух свободных невозбужденных атомов. Значение энергии связи рассчитывается на количество вещества 1 моль и измеряется в кДж. Так, для молекул H_2 , F_2 и N_2 $E_{св}$ составляет 432,1; 155 и 946 кДж/моль, соответственно.

Насыщаемость - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Например, атом водорода может образовать только одну ковалентную связь, атомы углерода, азота и бора - не более четырех связей, атомы серы и фосфора - не более шести связей и т.д.

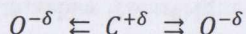
Вследствие насыщенности связей молекулы и ионы имеют определенный состав: H_2 , CH_4 , HCl , NH_3 , PF_5 , SF_6 и др. (не может быть молекул такого состава, как H_3 , NCl_5 , PF_9 , и др.).

Полярность связи обусловлена смещением электронного облака в сторону одного из атомов (более электроотрицательного). Например, в



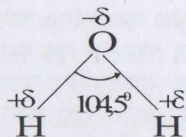
молекуле HCl электронная пара расположена несимметрично относительно центров взаимодействующих атомов (образуется диполь).

Количественно полярность связи характеризуется *дипольным моментом* - μ («мю»). Порядок величин дипольных моментов молекул определяется произведением заряда электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) на длину химической связи ($\sim 10^{-10} - 10^{-11}$ м), т.е. составляет $\sim 10^{-29} - 10^{-30}$ Кл.м. Дипольный момент является величиной векторной; он направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному и равен векторной сумме отдельных химических связей. Возможны случаи, когда отдельные связи в молекуле полярны, а суммарный дипольный момент молекулы равен нулю. Например, молекула CO_2 имеет линейное строение:



она симметрична, дипольные моменты связей компенсируют друг друга и поэтому молекула неполярна.

Если же дипольный момент молекулы отличается от нуля, то молекула является полярной. Например, молекула воды построена асимметрично, связи О-Н сильно полярны и расположены под углом $104,5^\circ$:

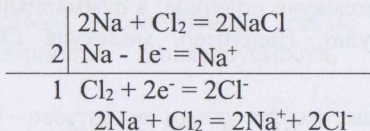


Дипольные моменты в данном случае не компенсируют друг друга и молекула полярна. То же мы имеем в случае молекулы NH_3 . Чем больше разность в электроотрицательности элементов в таких молекулах, тем больше дипольный момент. Под действием внешнего электрического поля степень полярности молекулы может изменяться.

Поляризуемость – это мера способности связи к поляризации под действием внешнего электрического поля. Поляризуемость связи зависит от подвижности электронов, которые тем подвижнее, чем они дальше от ядра. Размерность поляризуемости – см^3 .

Кратность (порядок) связи – определяется числом электронных пар, связывающих два атома. Кратные связи могут быть двойными, тройными, четверными и т.д. Связь, осуществляемая одной парой электронов, называется *одинарной (простой) связью*. Химические связи, образованные более чем одной электронной парой, называются *кратными связями*.

Ионная связь **Ошибка! Закладка не определена.** возникает в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Например, при образовании хлорида натрия NaCl атом натрия ($_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) отдает один электрон, превращаясь в положительно заряженный ион натрия; атом хлора ($_{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) принимает этот электрон и превращается в отрицательно заряженный хлорид-ион (рис. 1.8):



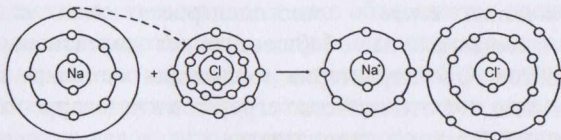


Рис.1.8. Переход электрона от нейтрального атома натрия к нейтральному атому хлора.

Между ионами Na^+ и Cl^- возникают силы электростатического притяжения.

В твердом кристаллическом состоянии хлорид натрия представляет собой *ионный кристалл*, кубическая кристаллическая решетка которого построена из чередующихся ионов противоположных знаков. В ионной (как и в атомной) решетке невозможно выделить индивидуальную молекулу NaCl - все ионы кристалла взаимодействуют между собой (рис.1.9).

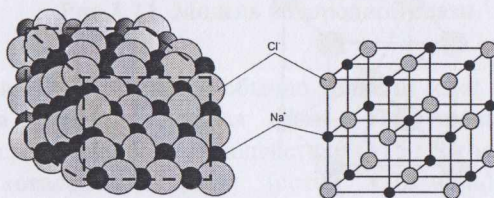


Рис.1.9. Два способа схематического изображения кристаллической структуры хлорида натрия.

Принято считать, что если $0 < \Delta\text{ОЭО} < 2$, то образуется ковалентная полярная связь: HCl , NH_3 , H_2O ; если $\Delta\text{ОЭО} > 2$ - связь преимущественно ионная: NaCl , CsF . Полного смещения электронной плотности вследствие волновых свойств электронов никогда не происходит. Поэтому правильнее говорить о степени ионности или степени ковалентности химической связи. Таким образом, реально какого-либо различия между ионной и ковалентной связями не существует. Чем больше разность в ОЭО элементов, образующих соединение, тем более полярна связь. Для оксидов и галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов связь наиболее полярна (преимущественно ионная), так как кислород и галогены имеют высокие значения ОЭО.

Металлическая связь - многоцентровая связь с дефицитом электронов, основанная на обобществлении валентных электронов атомов элементов. Она характерна только для металлов в твердом и жидком состоянии, т.е. это свойство агрегатов атомов, расположенных в непосредственной близости друг к другу.

Небольшие значения энергии ионизации - характерная особенность атомов металлов и поэтому валентные электроны слабо удерживаются в атоме, т.е. имеют возможность перемещаться по всему кристаллу. Кроме того, у атомов элементов, образующих простые вещества металлы, число валентных электронов во внешнем слое, как правило, невелико (1-3 элек трона) по сравнению с общим числом внешних энергетически близких орбиталей.

У натрия, например, на один валентный электрон приходится девять валентных орбиталей (3s - одна, 3p - три и 3d-пять). Атомы натрия равномерно распределены в узлах кристаллической решетки (рис.1.10), и при этом каждый атом имеет в ней по 8 ближайших соседей.

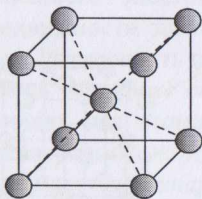


Рис.1.10. Кристаллическая решётка металлического натрия

Для образования двухцентровых связей в подобной структуре атом натрия должен был бы иметь восемь электронов, что, конечно, невозможно. Однако при сближении атомов и образовании кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла. Химическая связь в металлических кристаллах сильно делокализована. С позиции теории металлической связи можно объяснить характерные физические свойства металлов - металлический блеск, электропроводность, пластичность, ковкость. Вследствие незначительного энергетического различия между соседними перекрывающимися орбиталями световые лучи не поглощаются, а отражаются, что обуславливает непрозрачность и металлический блеск.

Ковкость и пластичность металлов также объясняются специфическими свойствами металлической связи - при механическом воздействии на твердое тело отдельные слои его кристаллической решетки смещаются относительно друг друга. При этом происходит лишь некоторое перераспределение делокализованных электронов, связывающих друг с другом атомы металла, но разрыва химических связей не происходит - металл деформируется, но не разрушается.

Водородная связь, H-связь - особый вид связи, в которой центральный атом водорода, соединенный ковалентной связью с атомом электроотрицательного элемента А (С, N, O, S и др.), образует еще одну дополнительную связь с другим атомом электроотрицательного элемента В (N, O, S), имеющим неподеленную электронную пару (рис.1.11).

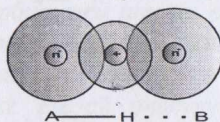


Рис.1.11. Модель водородной связи.

Водородная связь обозначается обычно точками «...»; пунктиром «---» обозначается делокализованная связь. По прочности она превосходит Ван-дер-Ваальсово взаимодействие (>15 кДж/моль), но на порядок слабее ковалентной связи (сотни кДж/моль); энергия водородной связи в зависимости от электроотрицательности атомов А и В изменяется в пределах от 4 до 60 кДж/моль. Водородная связь образуется в результате диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействия, при котором атомы располагаются линейно $A \leftarrow \overset{-\delta}{H} \cdots \overset{+\delta}{B}$, так как в этом случае силы притяжения максимальны, а силы отталкивания минимальны. Связь $A \leftarrow H$ является полярной, а на атомах Н и В возникают разноименные эффективные заряды и происходит их притяжение. Чем выше электроотрицательность атомов А и В, тем больше эффективный заряд $+\delta$ на атоме водорода и отрицательный заряд $-\delta$ на атоме В; поэтому электростатическое взаимодействие между ними сильнее и водородная связь прочнее.

Вместе с тем существенную роль играет и донорно-акцепторное взаимодействие. Смещение электрона от атома водорода превращает его в протон, способный встраиваться в электронную оболочку других атомов, в данном случае атом В выступает в роли донора электронов, а атом водорода - в роли акцептора, т.е. водородную связь можно

рассматривать как частный случай ковалентной связи, возникающей по донорно-акцепторному механизму. Водородные связи между молекулами (межмолекулярные) приводят к образованию димерных молекул (рис.1.12а), цепочечных (рис.1.12б) и игольчатых структур (рис.1.12в).

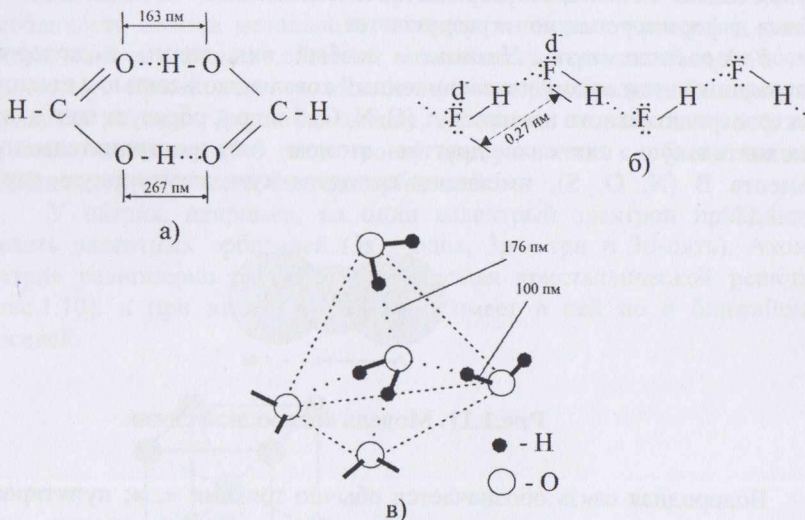


Рис.1.12. Межмолекулярные водородные связи. а - димерные молекулы муравьиной кислоты; б - ассоциированные молекулы $(\text{HF})_n$; в - фрагмент структуры льда.

Если водородная связь осуществляется в пределах одной молекулы, она называется *внутримолекулярной*. Внутримолекулярные водородные связи образуются в спиртах, фенолах, первичных и вторичных аминах и других соединениях, как, например, в ортонитрофеноле (рис.1.13).

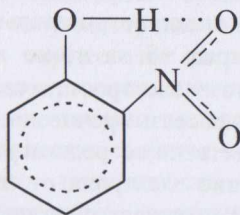
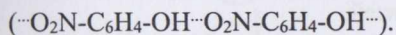


Рис.1.13. Молекула ортонитрофенола.

Следствием такого расположения водородной связи является меньшая температура плавления орто-формы (45°C) по сравнению с температурой плавления метанитрофенола (97°C), молекулы которого ассоциированы за счет межмолекулярной водородной связи



В ионе $[\text{HF}_2]^-$ проявляется *межатомная* водородная связь: $[\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}]^-$; она является наиболее прочной (80-150 кДж/моль).

Исключительно важное значение водородная связь имеет при формировании структуры белков, полисахаридов и др. Наличием межмолекулярных водородных связей между соответствующими парами пуриновых и пиридиновых оснований в структуре ДНК определяется природа генетического кода.

Гибридизация атомных орбиталей - квантово-химический способ описания перестройки орбиталей атома в молекуле (ионе) по сравнению со свободным атомом. Представление о гибридизации атомных орбиталей введено в химию Л.Полингом в 1931 году.

В образовании химических связей участвуют s-, p- или d-орбитали, причём, как показывает опыт, все связи равноценны. Объяснение этому экспериментальному факту и даёт идея гибридизации атомных орбиталей (АО). При гибридизации происходит перераспределение электронных плотностей, близких по энергии атомных орбиталей, что приводит к их полной равноценности.

Гибридные орбитали имеют одинаковую электронную плотность, форму и энергию и представляют собой линейную комбинацию (сложение и вычитание) волновых функций исходных АО. Гибридная орбиталь асимметрична и сильно вытянута в одну сторону от ядра; в этом её основное преимущество (рис.1.14) - высокая степень направленности, что способствует более полному перекрыванию с орбиталью присоединяющегося атома.

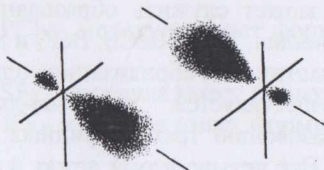


Рис.1.14. sp-гибридные орбитали.

Возможность гибридизации АО определяют следующие условия:

- атомные орбитали, участвующие в гибридизации, должны иметь близкие значения энергии;

- условием устойчивой гибридизации являются малые размеры орбиталей (достаточная плотность АО, что определяется значением главного квантового числа);

- достаточная степень перекрывания гибридных АО с орбиталями других атомов при образовании связей.

При этом число гибридных атомных орбиталей равно числу исходных. Гибридные орбитали атома располагаются в пространстве таким образом, чтобы обеспечить минимальное отталкивание, т.е. по принципу максимальной удаленности друг от друга; это уменьшает силы отталкивания и понижает энергию системы. Расположение гибридных орбиталей в пространстве определяет геометрическую форму молекулы (иона).

В гибридизации могут участвовать: - орбитали с неспаренными электронами; - орбитали с неподеленными электронными парами (нп); - вакантные АО.

Тип гибридизации определяется исходными АО:

1. Если в гибридизации участвует одна s -орбиталь и одна p -орбиталь, то происходит sp (эс-пэ)-гибридизация. Две гибридные орбитали ориентируются под углом 180° друг к другу и молекула имеет линейную форму (рис. 1.15):

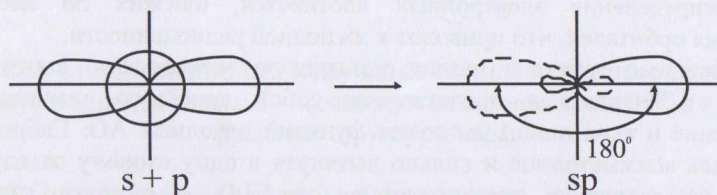


Рис.1.15. sp -гибридизация валентных орбиталей.

Примером может служить образование гибридных орбиталей в соединениях бериллия: BeH_2 , BeCl_2 , BeF_2 и др.

2. При участии в гибридизации одной s -орбитали и двух p -орбиталей осуществляется sp^2 (эс-пэ-два)-гибридизация, которая приводит к образованию трех гибридных орбиталей, расположенных под углом 120° . Все четыре атома лежат в одной плоскости. Молекула имеет форму плоского равностороннего треугольника (рис. 1.16); sp^2 -гибридизация осуществляется в соединениях бора и алюминия и характерна для гомологического ряда этилена.

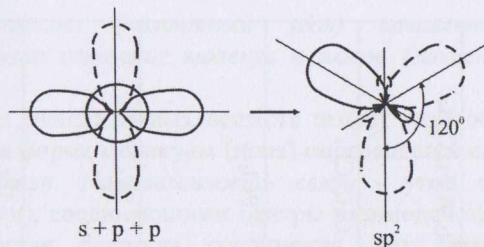


Рис.1.16. sp^2 -гибридизация валентных орбиталей.

3. При участии в гибрилизации одной s-орбитали и двух p-орбиталей осуществляется sp^3 (эс-пэ-три)-гибридизация. Образующиеся четыре гибридные орбитали направлены к вершинам тетраэдра, угол между связями $109^\circ 28'$, молекула имеет форму тетраэдра (рис.1.17):

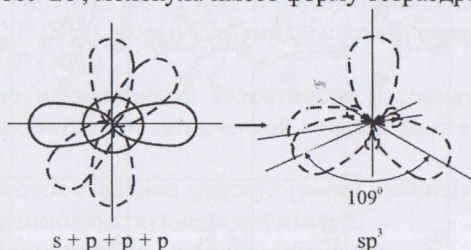


Рис.1.17. sp^3 -гибридизация валентных орбиталей.

В качестве примера можно привести тетраэдрические молекулы (CH_4 , CF_4 , CCl_4) и ионы (NH_4^+); sp^3 -гибридизация характерна для гомологического ряда метана.

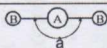
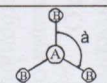
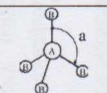
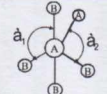
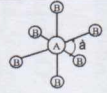
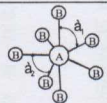
В гибрилизации могут участвовать и d-орбитали. В этом случае осуществляются:

- sp^3d -гибридизация - PCl_5 - молекула имеет форму тригональной бипирамиды;
- sp^3d^2 -гибридизация - SF_6 - молекула имеет форму октаэдра;
- sp^3d^3 -гибридизация - IF_7 - молекула имеет форму пентагональной бипирамиды.

Изложенный материал представим в виде таблицы 1.2.

Таблица 1.2

Пространственная ориентация гибридных орбиталей молекул и ионов состава AB_n .

№	Число связей	Тип гибридизации	Расположение электронных пар (гибридных орбиталей)	Валентный угол, α	Геометрия молекул	Примеры молекул или ионов
1	2	sp	линейное 	180^0		BeH_2 , $BeCl_2$, C_2H_2 , CO_2
2	3	sp^2	плоское, треугольное 	120^0		BCl_3 , AlF_3 , C_2H_4
3	4	sp^3	тетраэдрическое 	$109^028'$		CH_4 , CF_4
4	5	sp^3d	тригонально-бипирамидальное 	$\alpha_1=90^0$ $\alpha_2=120^0$		PCl_5
5	6	sp^3d^2	октаэдрическое 	90^0		SF_6
6	7	sp^3d^3	пентагонально-бипирамидальное 	$\alpha_1=90^0$ $\alpha_2=72^0$		IF_7

Направленность (валентный угол) ковалентной связи и пространственное строение молекул и ионов (геометрия молекул и ионов)

Молекулы (ионы) разных веществ имеют разнообразную форму. Геометрическая форма молекулы (иона) определяется направленностью ковалентной связи. *Направленность связи* - угол между линиями (воображаемыми), соединяющими центры взаимодействующих атомов. Стехиометрическая формула соединения, как правило, не дает информации о геометрии молекулы. Например, молекулы типа AB_2 (H_2O , BeF_2 , CO_2 , SO_2 и др.) могут быть: - линейными с углом связи 180° (CO_2 , BeF_2 и др.);

- угловыми с углом связи 90° (H_2S , H_2Se и др.);

- угловыми с углом связи 120° (SO_2 и др.).

Молекулы типа AB_3 могут иметь форму правильного треугольника с углом связи 120° (BF_3), форму пирамиды с углом связи 90° (PH_3) или с углом связи $107,3^\circ$ (NH_3).

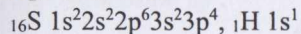
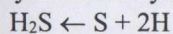
Объяснение направленной валентности и геометрии молекул, а также прогнозирование геометрической модели молекулы (иона) дает метод ВС.

Геометрическое строение молекул (ионов) зависит:

- от типа взаимодействующих орбиталей;
- от типа гибридизации атомных орбиталей;
- от участия в гибридизации неподеленных электронных пар (нп);
- от отталкивания валентных электронных пар (связывающих и нп).

1. Валентный угол определяет тип орбиталей, участвующих в образовании связи, и расположение их в пространстве. Рассмотрим это положение на примере водородных соединений элементов VI и V главных подгрупп периодической системы. Экспериментально полученные значения валентных углов в молекулах указанных водородных соединений представлены в табл. 1.3.

а) В молекулах H_2S , H_2Se , H_2Te значения валентного угла $\sim 90^\circ$, молекулы имеют угловую форму. Рассмотрим строение молекулы H_2S :

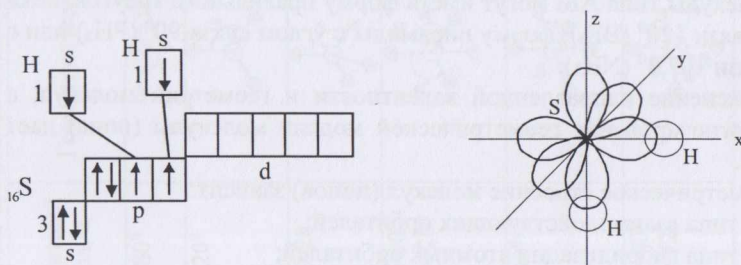


В молекуле H_2S атом серы находится в основном состоянии. Схема образования молекулы H_2S :

В молекуле H_2S две сигма связи образованы р-орбиталями атома серы, расположенными под углом 90° друг к другу и перекрывающимися с s-орбиталями атома водорода; поэтому молекула H_2S имеет угловую форму (рис. 1.18).

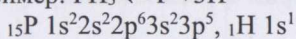
Таблица 1.3

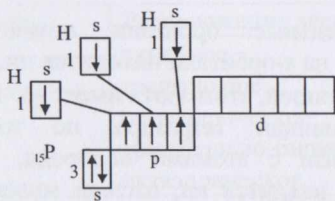
Молекула	Связи, образующие валентный угол	Экспериментальное значение валентного угла
H ₂ O	H-O-H	104,5°
H ₂ S	H-S-H	92°
H ₂ Se	H-Se-H	91°
H ₂ Te	H-Te-H	89,5°
NH ₃	H-N-H	107,3°
PH ₃	H-P-H	93,3°
AsH ₃	H-As-H	91,8°
SbH ₃	H-Sb-H	91,3°

Рис. 1.18. Образование связей в молекуле H₂S.

Такую же форму имеют молекулы H₂Se и H₂Te с валентным углом ~90°. Однако, аналогичная молекула воды тоже имеет угловую форму, но с углом 104,5°, т.е. отличающимся значительно от 90°. Объяснение этому экспериментальному факту в настоящее время дается с учетом влияния неподеленных пар в молекуле воды.

б) В молекулах PH₃, AsH₃, SbH₃ валентный угол тоже равен ~90°, молекулы имеют форму пирамиды с атомами P, As, Sb в вершине. Например: PH₃ ← P + 3H





Атом фосфора имеет три неспаренных р-электрона, орбитали которых располагаются * в трех взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 1.19).

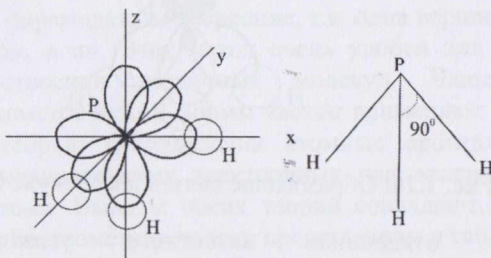
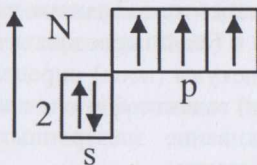


Рис. 1.19. Образование связей в молекуле PH_3 .

Молекула PH_3 имеет форму пирамиды с углом $\sim 90^\circ$. Такую же форму имеют молекулы AsH_3 , SbH_3 ; молекула NH_3 тоже имеет форму пирамиды, но с углом $107,3^\circ$, т.е. приближающемуся к тетраэдрическому.

2. В образовании связей чаще участвуют гибридные орбитали центрального атома. Тип гибридизации орбиталей в пространстве определяет геометрическую форму молекулы (иона).

3. В гибридизации могут участвовать не только связывающие орбитали, но и неподеленные электронные пары, что приводит к изменению значения валентного угла. Например, в молекуле NH_3 у атома азота принимает участие в гибридизации одна нп. $\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ Тип гибридизации sp^3 .



Все четыре валентные орбитали атома азота заполнены электронными парами: на s-орбитали находится np , на трех p-орбиталях - электронные пары σ -связей, атом азота имеет sp^3 -гибридные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра, но только три из них использованы для связи с атомами водорода, на одной из sp^3 -гибридных орбиталей находится np , откуда молекула аммиака имеет форму пирамиды с углом $107,3^\circ$, т.е. приближающимся к тетраэдрическому (рис. 1.20).

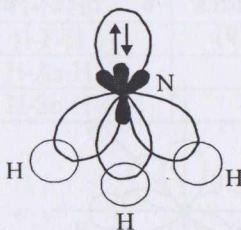


Рис. 1.20. Образование связей в молекуле NH_3 .

Причина отклонения валентного угла от $109,28^\circ$ (тетраэдрического) заключается в том, что три орбитали в молекуле аммиака являются связывающими, а одна орбиталь - несвязывающей. Несвязывающая орбиталь отталкивает связывающие орбитали и угол становится меньше тетраэдрического.

4. Простой способ предсказания валентных углов дает модель отталкивания локализованных электронных пар, разработанная Гиллеспи.

Согласно этой модели, пространственное расположение связанных атомов вокруг центрального атома определяется общим числом электронных пар в его валентной оболочке, в том числе и несвязывающих электронных пар. Все связывающие и несвязывающие электронные пары располагаются вокруг центрального атома таким образом, чтобы отталкивание между ними было минимальным. Область пространства, занимаемая np и связывающими электронными парами неодинакова, неодинаково и их отталкивание. В целом отталкивание между электронными парами, находящимися на одинаковом расстоянии друг от друга, убывает в такой последовательности: $np - np > np - sp > sp - sp$. Геометрия молекулы (иона) определяется числом электронных пар (связывающих и np) валентной оболочки центрального атома.

Учитывая отталкивание электронных пар и их число можно предсказать их расположение:

Число электронных пар	Расположение электронных пар
2	линейное
3	треугольное
4	тетраэдрическое
5	тригонально-бипирамидальное
6	октаэдрическое

Расположение атомов будет иметь иную конфигурацию, если в молекуле (ионе) имеются электронные пары, не образующие связь - неподеленные пары. Например, при тетраэдрическом расположении четырех электронных пар вокруг атома азота в молекуле NH_3 , эта молекула имеет пирамидальное строение, т.к. одна вершина в тетраэдре занята не атомом, а нп. Этот метод очень удобен для объяснения и предсказания строения различных молекул. Чаще всего для установления геометрической формы частиц применяют одновременно обе теории - теорию гибридизации атомных орбиталей и модель отталкивания локализованных электронных пар валентной оболочки центрального атома. Выводы обеих теорий совпадают. Предсказания указанных теорий о геометрии частиц представлены в табл. 1.4.

Для предсказания или объяснения геометрии некоторых простейших молекул (ионов) по типу гибридизации центрального атома с учетом силы отталкивания валентных электронных пар используют следующую схему:

1. Составляют электронные формулы центрального атома и связанных с ним других атомов.
2. Определяют по степени окисления центрального атома число электронов, используемых им на образование связей.
3. Устанавливают наличие у центрального атома несвязывающих электронных пар (нп) по разности общего числа его валентных электронов с электронами, используемыми на связывание.
4. По значению координационного числа центрального атома определяют число σ -связей (число σ - связывающих электронных пар).
5. Находят число гибридных орбиталей центрального атома - оно равно сумме σ -связей и нп; по схеме строения центрального атома устанавливают тип гибридизации орбиталей (две гибридные орбитали - sp -гибридизация, три - sp^2 , четыре - sp^3 и т.д.) и направление гибридных орбиталей в пространстве.
6. Определяют возможность образования π -связей.

Таблица 1.4

Геометрия молекул и ионов и влияние на нее сп, np и типа гибридизации атомных орбиталей.

Число электронных пар центрального атома	Число сп	Число np	Тип гибридизации	Расположение электронных пар	Геометрическая модель частиц	Примеры
2	2	0	sp	линейное 	линейная AB ₂ 	BeH ₂ , BeCl ₂
3	3	0	sp ²	треугольное 	плоский треугольник AB ₃ 	BF ₃
3	2	1	sp ²	треугольное 	угловая AB ₂ E ¹ 	SnCl ₂
4	4	0	sp ³	тетраэдрическое 	тетраэдр AB ₄ 	CH ₄ , CF ₄
	3	1	sp ³	тетраэдрическое 	Пирамида AB ₃ E 	NH ₃ , NF ₃
	2	2	sp ³	тетраэдрическое 	Угловая AB ₂ E ₂ 	H ₂ O, OF ₂

48

5	5	0	sp ³ d	тригонально-бипирамидальное 	тригональная бипирамида 	PF ₅
	4	1	sp ³ d	тригонально-бипирамидальное 	неправильный тетраэдр AB ₄ E 	SF ₄
5	3	2	sp ³ d	тригонально-бипирамидальное 	T-образная форма AB ₃ E ₂ 	ClF ₃
	2	3	sp ³ d	тригонально-бипирамидальное 	Линейная AB ₂ E ₃ 	XeF ₂
6	6	0	sp ³ d ²	октаэдрическое 	Октаэдр AB ₆ 	SF ₆
	5	1	sp ³ d ²	октаэдрическое 	квадратная пирамида AB ₅ E 	IF ₅
	4	2	sp ³ d ²	октаэдрическое 	Плоский квадрат AB ₄ E ₂ 	XeF ₄

¹ E - неподеленная пара электронов

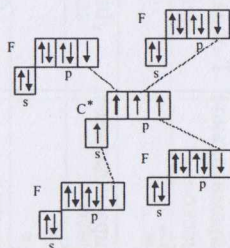
7. По типу гибридизации находят пространственное строение частицы, показывая местоположение связывающих электронных пар и нп.

8. Учитывая отталкивание нп, находят валентный угол и определяют геометрию молекулы (иона)

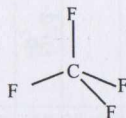
При определении валентного угла учитывают наличие π -связей. Приведем несколько примеров.

1. Пространственное строение молекулы CF_4 .

Атомы углерода и фтора имеют следующие электронные конфигурации: ${}^9\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$, ${}^6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$ Схема образования молекулы.

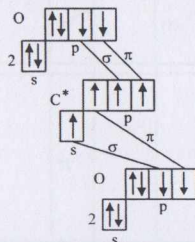


Степень окисления углерода «+4», все 4 электрона используются на образование связей, нп нет. Координационное число равно 4, 4 σ -связи, в гибридизации у атома углерода участвуют одна s - и три p -орбитали, sp^3 - гибридизация; π -связей в молекуле нет. Гибридные орбитали направлены в вершины тетраэдра, молекула имеет форму тетраэдра:

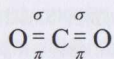


2. Пространственное строение молекулы CO_2 .

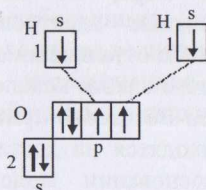
Атомы С и О имеют следующие электронные конфигурации: ${}^6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$, ${}^8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$ Схема образования молекулы:



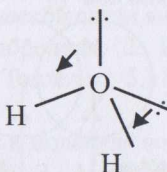
Степень окисления углерода равна «+4», все четыре валентные электроны центрального атома используются на образование связей, число $np = 0$, координационное число равно 2, ему соответствуют 2σ -связи, они образованы двумя гибридными орбиталями: в гибридизации принимают участие одна s - и две p -орбитали - sp -гибридизация. Гибридные орбитали расположены на одной линии под углом 180° . Неиспользованные в σ -связях два электрона от двух атомов углерода и по одному электрону от двух атомов кислорода принимают участие в образовании π -связей. Строение молекулы CO_2 можно выразить структурной формулой:



3. Пространственное строение молекулы воды: ${}_8O 1s^2 2s^2 2p^4$, ${}_1H 1s^1$
 Схема образования молекулы воды:



Степень окисления кислорода равна «-2», на образование связей затрачивается 2 электрона, координационное число равно 2, 2σ -связи, число $np = 6 - 2 = 4$, $4/2 = 2$, т.е. 2 np .



Число гибридных орбиталей равно: число связанных электронных пар + число $np = 2 + 2 = 4$; тип гибридизации - sp^3 , π -связей в молекуле нет, гибридные орбитали направлены к вершинам тетраэдра, но две из них заняты np , связывающих электронных пар две. Молекула воды имеет угловую форму с углом, близким к тетраэдрическому, но за счет отталкивания связывающих электронных пар неподеленными парами происходит сужение валентного угла и поэтому он меньше тетраэдрического ($104,5^\circ$).

Следует отметить, что часто наблюдаемое явление пространственного соответствия структуры двух молекул (разных или одинаковых) получило название *комплементарности*. Благодаря комплементарности возможно образование между молекулами водородных связей и осуществление межмолекулярного взаимодействия. При структурной комплементарности, осуществляемой по принципу «ключ – замок», образуются комплексы: фермент – субстрат, четвертичная структура белка, вторичная и третичная структура нуклеиновых кислот и др. Комплементарность лежит в основе ферментативного катализа, биологической специфичности, самоорганизации биологических структур, является, по-видимому, единственным и универсальным химическим механизмом матричного хранения и передачи генетической информации.

Межмолекулярное взаимодействие – это слабое взаимное притяжение между молекулами, возникающее в результате электростатического притяжения ядер одной молекулы и электронов другой. В значительной мере, но не полностью, притяжение компенсируется отталкиванием электронов одной молекулы от электронов другой и взаимным отталкиванием ядер.

Ван-дер-Ваальсовы силы слабее ковалентных, но действуют на больших расстояниях. Ван-дер-Ваальсово притяжение значительно только тогда, когда молекулы находятся на достаточно близком расстоянии (рис.1.21а). При соприкосновении молекул и их последующем сближении с взаимопроникновением внешних электронных оболочек (рис.1.21б) сила притяжения уравнивается силой отталкивания.

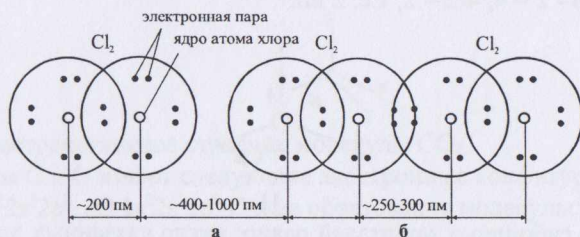


Рис.1.21. Схематическое изображение сил межмолекулярного взаимодействия на примере молекул Cl_2 .

Ван-дер-ваальсово притяжение складывается из ориентационных, индукционных и дисперсионных сил.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, т.е. между диполями.

Индукционное взаимодействие возникает между полярными молекулами (диполями) и неполярными молекулами, превращающимися при этом в индуцированный диполь за счет перераспределения электронной плотности. Например, при 0 °С атомы ксенона Хе и неполярные молекулы хлора и брома при взаимодействии с полярными молекулами воды образуют кристаллы примерного состава: Хе·8Н₂О; Cl₂·8Н₂О; Br₂·8Н₂О. Кристаллы образованы многогранниками, состоящими из молекул воды, а в полостях многогранников находятся атомы ксенона или молекулы брома, хлора. Такие соединения называются *клатратами*.

Дисперсионное взаимодействие возникает между неполярными частицами за счет появления мгновенных диполей из-за смещения симметрии электронной плотности при движении электронов вокруг ядра. Дисперсионным взаимодействием обусловлено образование неполярных молекулярных жидкостей, например, жидкого ксенона и других благородных газов, водорода, тетрахлорида углерода, хлора, кислорода, а также кристаллов этих веществ. Для неполярных молекул, а также молекул с небольшими дипольными моментами, дисперсионные силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные. Именно дисперсионное взаимодействие придает межмолекулярным взаимодействиям универсальность.

Тесты для самоконтроля

I. Химическая связь образуется, если при сближении атомов полная энергия системы:

1. Остается неизменной;
2. Повышается;
3. Понижается;
4. Изменяется периодически.

II. Основными типами химической связи являются:

1. Межмолекулярная и водородная;
2. Ионная и металлическая;
3. Неполярная ковалентная;
4. Тепловая;
5. Магнитная и электрическая.
6. Полярная ковалентная.

III. Химическая связь атомов в молекуле воды относится к типу:

1. Ковалентной неполярной;
2. Металлической;
3. Водородной;
4. Ковалентной полярной;
5. Ионной.

IV. Сила кислот в ряду: HF-HCl-HBr-HI:

1. Возрастает;
2. Убывает;
3. Не изменяется;
4. Изменяется периодически.

V. Если молекула имеет форму октаэдра, то тип гибридизации центрального атома:

1. sp³;
2. dsp²;
3. sp³d²;
4. sp².

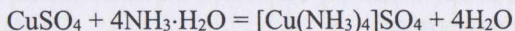
Глава 2. Химические реакции и уравнения

§1. Признаки химических реакций

В природных условиях, в лабораториях, в промышленности постоянно происходят превращения веществ, называемые *процессами* или *явлениями*. Различают физические, химические, ядерные, биологические и другие явления.

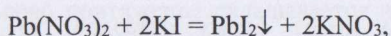
Химические явления связаны с превращениями одних веществ в другие с изменением их состава. Например, при горении древесины образуются зола, CO_2 и H_2O ; железо, окисляясь, превращается в ржавчину; на поверхности медных предметов в результате взаимодействия меди с водой, кислородом и CO_2 появляется зеленый налет. При химических превращениях происходит перегруппировка атомов, образуются частицы иного состава с иными свойствами. Химические явления называют еще химическими превращениями, или *химическими реакциями*. Слово «реакция» происходит от латинских слов «ре» – против и «актио» – действие, т.е. «действие в ответ на какое-либо воздействие». Как и физические, многие химические изменения неосуществимы без затраты или выделения энергии. Химические явления часто сопровождаются различными внешними эффектами – изменение окраски веществ, образование или растворение осадка, выделение газа, появление запаха, выделение или поглощение тепла, появление свечения, возникновение электрического тока. Образовавшиеся в результате реакции новые вещества (продукты реакции) могут отличаться от исходных веществ по агрегатному состоянию, цвету, запаху, растворимости и ряду других свойств, например:

1. Изменение **окраски** веществ:



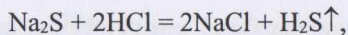
CuSO_4 – раствор голубого цвета, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – лазурно-синий (сине-фиолетовый) раствор.

2. Образование (выпадение) **осадка** (белого цвета или окрашенного):



PbI_2 – осадок ярко-желтого цвета

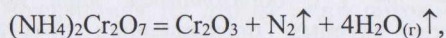
3. Выделение **газа** (бесцветного или окрашенного, с запахом или без):



H_2S – бесцветный газ с резким запахом тухлых яиц;

4. Изменение **запаса энергии**:

а) тепловой:



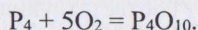
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – вещество оранжево-красного цвета,

Cr_2O_3 – темно-зеленый цвет.

Реакция начинается при слабом нагревании и дальше идет с выделением тепла, света и разбрасывания образующегося твердого вещества – Cr_2O_3 , т.е. вначале тепловая энергия переходит в энергию химической реакции, которая, в свою очередь, переходит в тепловую энергию, световую и в механическую работу.

б) Появление свечения.

При окислении белого фосфора в темноте наблюдается свечение:



Говоря о признаках химической реакции, мы одновременно называем и сопровождающие ее физические явления: световые, тепловые, электрические, звуковые, т.е. химические и физические превращения тесно связаны между собой. При всех химических превращениях соблюдается закон сохранения массы вещества и энергии.

Условия протекания химических реакций

Любые физические и химические процессы протекают при определенных условиях:

1. Самое главное условие – *соприкосновение* веществ. Чтобы началась реакция, вещества должны действовать друг на друга взаимно – взаимодействовать.

2. Определенная температура, давление, иногда наличие света.

Например: процесс фотосинтеза – сложный процесс, протекающий при наличии света.

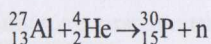
В лабораторных условиях и на химических заводах для каждой реакции создают подходящие условия (вещества измельчают, растворяют, очищают от примесей, нагревают или охлаждают, изменяют давление и т.д.). Изменяя условия, можно ускорить,

замедлить или даже прекратить химическую реакцию. При всех химических превращениях состав атомов и их ядер не меняется.

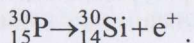
Ядерные превращения - явления, когда меняется состав ядер, т.е. меняется и химический элемент.

Радиоактивность - способность к самопроизвольным ядерным превращениям, при которых происходит высвобождение энергии в виде излучения (α -, β -, γ -) с образованием ядра нового элемента. Выделяющаяся при ядерных превращениях энергия, называемая *радиацией*, распространяется прямолинейно и вызывает ионизацию любого материала, через который она проходит. Радиоактивное излучение разрушает ткань живых организмов. Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов с атомными номерами больше 83, называется *естественной радиоактивностью*. Любой естественный радиоактивный распад продолжается до тех пор, пока не получится атом устойчивого изотопа, например, $^{234}_{92}\text{U}$ приблизительно через 350000 лет в результате радиоактивного распада превращается в устойчивый изотоп свинца $^{206}_{82}\text{Pb}$. Накопление свинца в результате распада содержащихся в минералах радиоактивных элементов позволяет определить возраст соответствующих горных пород.

Искусственная радиоактивность - это радиоактивность элементов, которые стали радиоактивными в результате их бомбардировки частицами с большей энергией. Открыта в 1933 году Ирен и Фредериком Жолио-Кюри. Они показали, что в случае алюминия, например, в результате бомбардировки его α -частицами, вначале образуются неустойчивые ядра нового элемента $^{30}_{15}\text{P}$:

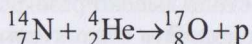


$^{30}_{15}\text{P}$ - искусственно полученный изотоп фосфора - радиофосфор, который неустойчив (период полураспада 3 минуты 15 секунд) и распадается с образованием устойчивого ядра нового элемента:



Результаты, полученные Ирен и Фредериком Жолио-Кюри, открыли новый раздел химии, изучающий радиоактивные элементы и их поведение - *радиохимию*.

Получение изотопа $^{30}_{15}\text{P}$ путем бомбардировки атомов алюминия α -частицами является примером ядерной реакции, под которой понимают взаимодействие ядер с субатомными (нейтронами n , протонами p , γ -фотонами) частицами или другими ядрами (α -частицами или дейтронами ^2_1H). Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена в 1919 году нобелевским лауреатом Э. Резерфордом. Воздействуя на атомы азота потоком α -частиц, ему удалось осуществить следующий процесс:



Тем самым впервые была экспериментально доказана возможность искусственного взаимопревращения элементов. В 1937 году был впервые искусственно получен неизвестный до этого элемент с порядковым номером 43, заполнивший соответствующее место в периодической системе и получивший название технеций (Tc). Начиная с 1940 года, и по настоящее время ведется работа по синтезу *трансурановых элементов*, расположенных в периодической системе после урана. В 2002 году было сообщено о синтезе 118-го элемента.

Контролируемые ядерные реакции используются для получения электрической энергии на атомных электростанциях. В мире сейчас существует около 350 атомных электростанций, которые вырабатывают около 20% всего электричества на Земле.

Принцип неконтролируемой ядерной реакции был использован при создании атомных бомб, которые американцы испытали в конце 2-й мировой войны, сбросив их на японские города Хиросиму и Нагасаки.

Термоядерные реакции (ядерный синтез) – ядерная реакция, при которой два ядра изотопов легких элементов, таких как водород, при сверхвысоких температурах соединяются, образуя одно более тяжелое ядро гелия и выделяя энергию. Положительно заряженные ядра отталкиваются друг от друга, поэтому для их слияния необходима температура от 100 млн. до 1 млрд. градусов по Цельсию. Вызвать термоядерную реакцию сложнее, чем реакцию деления ядер, но однажды начавшись, она дает намного больше энергии. Синтез атомов гелия из атомов водорода является источником энергии Солнца и других звезд.

После второй мировой войны принцип неконтролируемой ядерной реакции был использован при создании водородных или термоядерных бомб (работы академика Д.А. Сахарова). В этом оружии использовалась термоядерная реакция, при которой смешиваются ядра водорода-2 или

дейтерия (Д) и водорода-3 или трития (Т) и образуется более крупное ядро гелия-4, свободный нейтрон и высвобождается энергия. Ученые пытались взять под контроль термоядерный синтез и тепло, выделяющееся в результате Д-Т реакции, преобразовать в электрический ток. Несмотря на то, что исследования ведутся уже на протяжении 40-50 лет, этот процесс пока остается на стадии лабораторных экспериментов.

Термоядерные реакции протекают при температуре выше ста млн. градусов, но не существует такого жаропрочного материала, в котором можно было бы удержать столь высоко разогретую плазму, состоящую из ядер, протонов и нейтронов. Это обстоятельство оказалось одним из препятствий на пути осуществления управляемой термоядерной реакции. Другим препятствием является возможный перегрев поверхности Земли в результате выделения тепла термоядерными реакторами. Речь идет о разумных экологических ограничениях производства термоядерной энергии в пределах не более, чем 5% от солнечной энергии, поглощаемой Землей. Однако, даже в этих пределах производство термоядерной энергии поднимет разогрев земной поверхности на 3,7 °С. Считается, что разогрев выше этой предельной температуры может привести к существенному изменению климата нашей планеты и даже к всемирному потопу за счет таяния льда Антарктики и Гренландии.

Биологические явления. К биологическим относятся явления, происходящие в живой природе. У растений - это цветение и плодоношение, сокодвижение, листопад, сложный процесс фотосинтеза. У животных в разные сезоны года наблюдаются спячка, линька, миграция (переселение, перемещение), процессы обмена веществ в организмах, дыхание. Все биологические процессы протекают ритмично, периодически. *Ритмичность* - основное свойство живой природы. На Земле день сменяется ночью, во многих регионах Земного шара весна сменяется летом, а осень - зимой, в соответствии с этим меняется и активность живых организмов. Суточные ритмы обнаружены у всех организмов от одноклеточных до многоклеточных. Так, у растений они проявляются в усилении или ослаблении процессов фотосинтеза и дыхания, а у животных и человека в течение суток происходит смена бодрствования и сна, изменяется активность внутренних органов, двигательная способность, температура, артериальное давление и др.

Физические, химические и биологические явления в природе тесно взаимосвязаны. Например, лист, падая на Землю, подчиняется физическим законам. Дыхание, как биологическое явление, невозможно

без физических явлений – испарения, диффузии, а также без биохимических явлений, при которых кислород вступает в реакции с веществами крови и тканей, что сопровождается выделением энергии, расходуемой на жизненно важные процессы.

В природе постоянно происходят химические реакции. Постоянно изменяются и вещества клеток растительных и животных организмов. Из веществ, входящих в состав пищи и кислорода, которые постоянно поступают в живые организмы, образуются новые сложные вещества, благодаря которым организм живет и развивается, из простых неорганических веществ CO_2 и H_2O в зеленых растениях на свету образуются сложные органические вещества и выделяется кислород – все в природе взаимосвязано.

§2. Классификация химических реакций

Поскольку химических реакций очень много, то существует несколько подходов к их классификации:

I. По числу исходных веществ и продуктов реакции, т.е. на основе атомно-молекулярного учения;

II. На основе изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ;

III. По тепловому эффекту в химических реакциях;

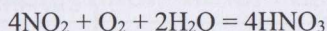
IV. По направленности химического процесса, т.е. по признаку необратимости и обратимости химического процесса;

V. На основе участия в ходе реакции посторонних веществ.

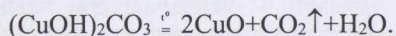
Рассмотрим каждый тип классификации.

I. По числу исходных веществ и продуктов реакции делятся на четыре группы:

1. *Реакции соединения* (присоединения) – реакции образования одного нового соединения из двух или нескольких исходных: $\text{A} + \text{B} + \dots \rightarrow \text{C}$, например:

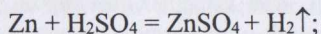


2. *Реакции разложения* – реакции, в результате которых из одного химического соединения образуется несколько новых веществ: $\text{C} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \dots$, например:

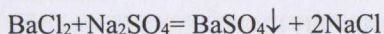


3. *Реакции замещения* – атомы простого вещества замещаются атомами одного из элементов в сложных веществах. В результате реакции замещения образуется новое простое вещество и новое сложное вещество:

$AB + C \rightarrow AC + B$, например:



4. Реакции обмена - два сложных вещества в результате реакции обмениваются своими составными частями с образованием двух новых сложных веществ: $AB + CD \rightarrow AD + BC$, например:



II. По признаку изменения степени окисления атомов элементов реагирующих веществ, реакции делятся на две группы:

2.1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления.

2.2. Реакции, протекающие с изменением степени окисления или окислительно-восстановительные реакции.

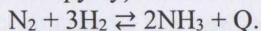
Реакции соединения с участием простых веществ, а также реакции замещения всегда являются окислительно-восстановительными реакциями. Реакции разложения и соединения сложных веществ могут происходить как без изменения степеней окисления атомов, так и с изменением, а реакции обмена *всегда* протекают без изменения степеней окисления (табл.2.1).

Таблица 2.1

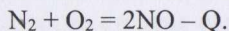
Реакции	Без изменения степеней окисления	Окислительно-восстановительные реакции
1. Соединения	$CaO + CO_2 = CaCO_3$ $Na_2O + H_2O = 2NaOH$	$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & +2 \quad -2 \\ Cu + S = Cu & S \\ 0 & 0 & +2 \quad -2 \\ 2H_2 + O_2 = 2H_2O \end{array}$
2. Разложения	$(CuOH)_2CO_3 = 2CuO + CO_2\uparrow + H_2O$ $2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3 + 3H_2O$	$\begin{array}{ccc} +5-2 & t^0 & -1 \quad 0 \\ 2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow \\ +5-2 & t^0 & +3 \quad 0 \\ 2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow \\ -3 & -1 & 0, K-2 \quad -2 \\ CH_3 - CH - OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O \end{array}$
3. Замещения	нет	$\begin{array}{ccc} -1 & 0 & -1 \quad 0 \\ 2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2 \\ 0 & +2 & +2 \quad 0 \\ Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu\downarrow \\ -4 & 0 & -2 \quad -1 \\ CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl \end{array}$
4. Обмена	$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCl$ $Cu(OH)_2 + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$	нет

III. По тепловому эффекту реакции делятся на две группы:

3.1. *Эзотермические реакции* – реакции, протекающие с выделением тепла («экзо» - наружу):

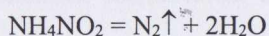


3.2. *Эндотермические реакции* – реакции, протекающие с поглощением тепла («эндо» – внутрь):

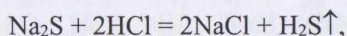


IV. По направлению химического процесса (т.е. по признаку необратимости - обратимости):

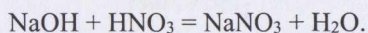
4.1. *Необратимые реакции* - протекают в одном направлении до полного превращения взятых в стехиометрическом соотношении исходных веществ в продукты реакции:



Существуют и такие реакции, равновесие которых сильно смещено в сторону образования продуктов, т.е. преобладает реакция, идущая в одном направлении. Эти реакции практически необратимы. Например, реакции обмена в водных растворах электролитов протекают практически необратимо (до конца) в тех случаях, когда одно из веществ удаляется из сферы реакции в виде осадка или газа:

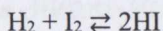


или когда образуется слабый электролит (вода, слабая кислота, слабое основание и др.):



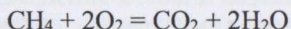
4.2. При *обратимых* химических процессах образующиеся продукты реакции немедленно начинают взаимодействовать между собой, вновь превращаясь в исходные вещества, т.е. реакции протекают одновременно в двух направлениях - прямом и обратном. При выравнивании скоростей протекания этих процессов в системе устанавливается химическое равновесие. Примером таких равновесий являются: диссоциация воды, диссоциация слабых электролитов, гидролиз солей, образование и растворение осадков, диссоциация комплексных ионов, окислительно-восстановительные реакции и др.

При записи этих реакций вместо знака равенства ставятся противоположно направленные стрелки:

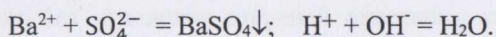


V. По участию в реакции посторонних веществ (катализаторов)

5.1. Некаталитические реакции, идущие без участия катализаторов:



Реакции в водных растворах электролитов протекают очень быстро, почти мгновенно, т.к. многие растворимые в воде вещества образуют ионы, между которыми и осуществляется взаимодействие без участия катализаторов:



5.2. *Каталитические реакции* – реакции протекают в присутствии посторонних веществ – катализаторов. *Катализаторы* – это вещества, изменяющие скорость реакции, но не входящие в состав продуктов реакции:

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (катализатор Fe с добавками оксидов золота и калия).

Нужно иметь в виду, что одна и та же реакция может относиться к разным типам, например: $\overset{0}{\text{N}_2} + 3\overset{0}{\text{H}_2} \rightleftharpoons 2\overset{-3}{\text{N}}\overset{+1}{\text{H}_3} + Q$ – реакция соединения, окислительно-восстановительная, экзотермическая, обратимая, каталитическая.

§3. Окислительно-восстановительные реакции

Эффективный заряд и степень окисления

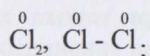
Эффективный (реальный) заряд атома характеризует разность между числом электронов, принадлежащих данному атому в химическом соединении и числом электронов свободного атома. Он возникает на атоме вследствие смещения электронной плотности к более электроотрицательному атому; обозначается «+δ» (дельта) и «-δ».

Величина этих зарядов измеряется в единицах абсолютного заряда электрона. Эффективные заряды определяются теоретически (методами квантовой механики) и экспериментально (на основании изучения оптических спектров поглощения, рентгеновских спектров, методом ядерного магнитного резонанса и др.).

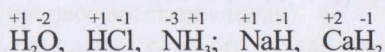
Степень окисления - условный заряд атома в химическом соединении. Для веществ с ионной связью степень окисления совпадает с зарядом иона, например, в NaCl степень окисления натрия +1, хлора - 1. В ковалентных соединениях за степень окисления принимают заряд, который возник бы на атоме в составе химического соединения если бы все электронные пары его химических связей сместились в сторону более электроотрицательных атомов. При этом электронные пары, обобщенные одинаковыми атомами, делятся пополам.

Степень окисления обозначается целой или дробной арабской цифрой со знаком «+» или «-» перед ней. Для расчета степени окисления атомов в различных соединениях пользуются следующими правилами:

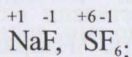
1. Степень окисления атомов в молекулах простых веществ равна 0:



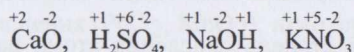
2. Атом водорода во всех соединениях, кроме гидридов, имеет степень окисления +1; в гидридах степень окисления водорода равна -1:



3. Степень окисления атома фтора во всех соединениях равна -1:

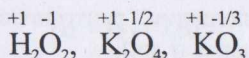


4. Атом кислорода в большинстве соединений имеет степень окисления -2:



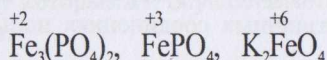
В то же время, в соединениях с фтором степень окисления атома кислорода равна +1 (O₂F₂) или +2 (OF₂), а в соединениях пероксидного

типа (имеющих в составе «кислородный мостик» или «кислородную цепочку») – -1, -1/2 или -1/3:

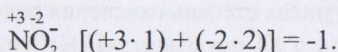
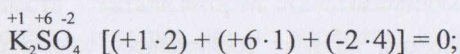


5. Степень окисления атомов элементов IA группы равна +1, атомов всех элементов II группы, кроме ртути, равна +2 (у ртути степень окисления может быть +1, +2); степень окисления алюминия и бора, которые в III группе, равна +3.

6. Степень окисления остальных элементов может быть переменной величиной, которая рассчитывается на основании вышеприведенных правил. Например, степень окисления железа и азота в разных соединениях различна:

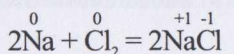


7. Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекулах равна 0, а в ионах - заряду иона:



Окисление и восстановление.

Окислительно-восстановительные реакции - реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Например, металлический натрий реагирует с хлором с образованием хлорида натрия:

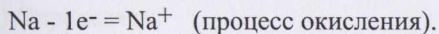


В этой реакции степень окисления атома натрия увеличивается, т.е. натрий «отдаёт» электрон и при этом окисляется, превращаясь в катион натрия: $\overset{0}{\text{Na}} - 1e^- = \overset{+1}{\text{Na}}$. Степень окисления хлора, в то же самое время, уменьшается, каждый из атомов хлора «принимает» по

электрону, восстанавливается и превращается в анион хлора: $\text{Cl}_2^0 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$.

Таким образом, окислительно-восстановительные реакции включают в себя два одновременно и противоположно протекающих процесса - *окисление* и *восстановление*.

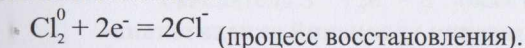
Окисление - процесс, при котором происходит *уменьшение электронной плотности* на атоме и, соответственно, увеличение степени его окисления, а именно:



Атом, степень окисления которого в ходе реакции увеличивается, а соответственно и вещество, в состав которого он входит, называются *восстановителями*.

Восстановители: простые вещества - металлы (Na, Zn, Cu) и неметаллы (H_2 , C, S, P и др.); простые ионы металлов, имеющие маленький заряд (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{2+} и т.д.); анионы и соответствующие им сложные вещества, в состав которых входит атом в минимальной или низкой степени окисления (SO_3^{2-} , CrO_2^- , NO_2^- и т.д.); сложные вещества, в состав которых входит атом в минимальной степени окисления (NH_3 , H_2S , HI) и соединения перекисного типа.

Восстановление - процесс, при котором происходит увеличение электронной плотности на атоме и, соответственно, уменьшение его степени окисления:

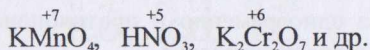


Атом, степень окисления которого в ходе реакции уменьшается, а соответственно и вещество, в состав которого он входит, называются *окислителями*.

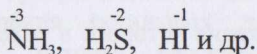
Окислители: простые вещества - неметаллы (F_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , S, H_2 , C), свободные ионы металлов, имеющие достаточно высокий заряд (Fe^{3+} , Sn^{4+} , Cr^{3+}), анионы и соответствующие им вещества, в состав которых входит атом в максимальной или достаточно высокой степени окисления (MnO_4^- (KMnO_4), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), NO_3^- (HNO_3) и др.); сложные вещества, в состав которых входит атом в максимальной и достаточно высокой степени окисления (PbO_2 , MnO_2); некоторые вещества (H_2 , C), соединения пероксидного типа (H_2O_2 , Na_2O_2 , K_2O_4).

Таким образом, в окислительно-восстановительных реакциях вещества могут выполнять функцию только восстановителя, только окислителя или иметь двойственную природу:

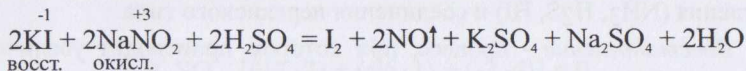
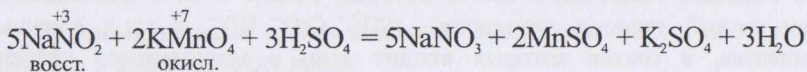
- только окислители (атом входит в состав вещества в максимальной степени окисления):



- только восстановители (атом входит в состав вещества в минимальной степени окисления):



- либо окислители, либо восстановители в зависимости от партнера по реакции (атом входит в состав вещества в промежуточных степенях окисления):

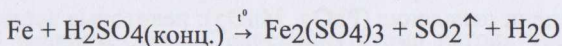


§4. Методика написания уравнений окислительно-восстановительных реакций

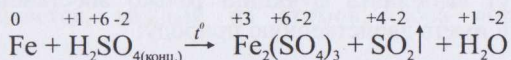
При расстановке коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях используются, в основном, два метода:

- метод электронного баланса,
- метод электронно-ионного баланса или метод полуреакций.

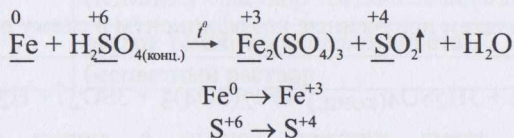
Для реакций, протекающих в газовой фазе и в расплавах, применяют метод электронного баланса. Методику расстановки коэффициентов методом электронного баланса рассмотрим на примере:



1) Определяем степени окисления атомов элементов в веществах:



2) Подчеркнем и выпишем атомы тех элементов, которые изменили свои степени окисления:

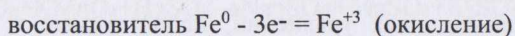


3) Определяем:

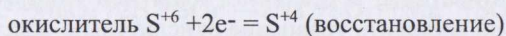
а) атом какого элемента окисляется, а какого - восстанавливается;

б) число «принятых» и «отданных» при этом электронов, с учетом числа атомов окислителя и восстановителя.

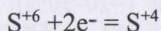
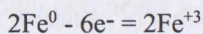
Атом железа в степени окисления 0 «отдал» три электрона и превратился в железо со степенью окисления +3, т.е. железо является восстановителем:



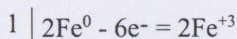
Атом серы в степени окисления +6 «принял» два электрона, превратился в атом серы со степенью окисления +4; он является окислителем:

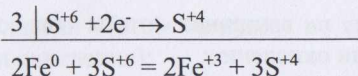


Соединим схемы «отдачи» и «приема» электронов; так как в правой части равенства в состав соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ входят два атома железа, то это нужно учесть в схеме «отдачи» - «приема» электронов:

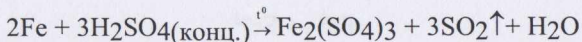


4) Число «принятых» и «отданных» электронов в системе должно быть равно (электронный баланс (равновесие)). Уравняем число электронов, найдя для них наименьшее общее кратное (НОК) и дополнительные множители при окислителе и восстановителе. НОК=6, дополнительный множитель для железа - 1, для серы - 3. Они и определяют основные коэффициенты при окислителе и восстановителе:

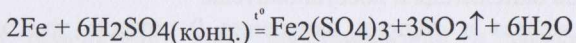




5) Подставляем полученные коэффициенты в схему реакции:



6) Подберем коэффициенты перед другими веществами (путем простых арифметических подсчетов); в последнюю очередь уравниваем число атомов водорода и кислорода:



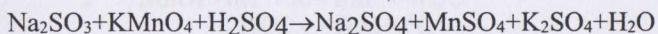
7) Правильность расстановки коэффициентов проверяем по числу атомов кислорода и водорода в левой и правой частях равенства - 24 и 12, соответственно.

Схемы электронных уравнений, используемые в этом методе, формальны и не дают представления о характере частиц, реально существующих и взаимодействующих в растворах. Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций), напротив, учитывает, что в окислительно-восстановительных реакциях принимают участие не гипотетические частицы, а реальные ионы или молекулы. Для того, чтобы правильно составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, нужно иметь информацию об условиях протекания реакции, о свойствах реагирующих веществ и продуктов этой реакции. Например, рассмотрим взаимодействие одного из наиболее распространенных окислителей - перманганата калия ($KMnO_4$) с восстановителем - сульфитом натрия (Na_2SO_3) в различных средах с помощью эксперимента. В три стакана с раствором $KMnO_4$ добавим разбавленный (~10%) раствор серной кислоты (в первый), дистиллированную воду (во второй), концентрированный (~20-30%) раствор щелочи (в третий). Затем, при перемешивании, в каждый стакан внесем по несколько кристаллов сульфита натрия. В первом стакане происходит обесцвечивание раствора $KMnO_4$, во втором - раствор обесцвечивается и образуется осадок темно-коричневого цвета, а в третьем - фиолетовая окраска $KMnO_4$ переходит в темно-зеленую.

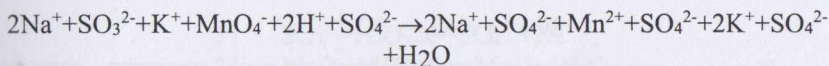
Продукты восстановления перманганата калия можно определить, зная свойства (например, окраску) соединений Mn^{n+} в различных степенях окисления:

+7	MnO_4^-	(KMnO_4) - раствор фиолетового или розового (в зависимости от концентрации) цвета
+6	MnO_4^{2-}	(K_2MnO_4) - раствор темно-зеленого цвета
+4	MnO_2	осадок темно-коричневого цвета
+2	Mn^{2+}	бесцветный раствор

Сульфит натрия в данной реакции имеет единственную возможность окислиться до SO_4^{2-} -иона и поэтому в кислой среде происходит восстановление иона MnO_4^- до Mn^{2+} -иона, в нейтральной среде – до MnO_2 и в щелочной - до MnO_4^{2-} . Запишем схемы уравнений протекающих реакций в молекулярной форме и на их примере рассмотрим правила расстановки коэффициентов методом электронно-ионного баланса:



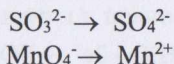
1. Напишите уравнение реакции в ионном виде, учитывая, что слабые электролиты, газообразные и практически нерастворимые в воде вещества записываются в молекулярной форме:



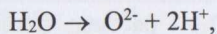
2. Оставьте в уравнении только те ионы, которые в результате реакции претерпели изменения и ионы, определяющие среду:



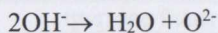
3. Напишите полуреакции окисления и восстановления:



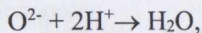
4. Составьте уравнения полуреакций, используя законы сохранения массы и заряда. В ходе реакций часто идет перераспределение атомов кислорода между частицами. При этом необходимо иметь в виду, что в кислой и нейтральной средах недостающий кислород дополняется за счет молекулы воды:



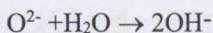
а в щелочной среде - из гидроксид-ионов:



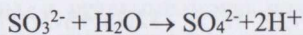
Избыточные атомы кислорода в кислой среде связываются протонами в молекулы воды:



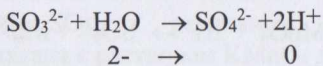
а в нейтральной и щелочной средах - молекулами воды с образованием OH^- - ионов:



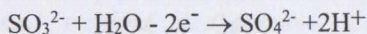
В нашем примере ($\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$) недостающий кислород добавляется из воды, а образующиеся при этом ионы водорода переходят в раствор:



Теперь, имея материальный баланс, нужно уравнивать заряды, «добавляя» или «отнимая» электроны в левой части схемы. Подсчитайте заряды в левой и правой частях схемы:



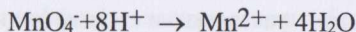
В левой части схемы нужно «отнять» $2e^-$:



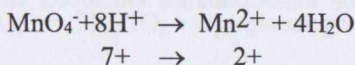
Получим реакцию окисления, где ион SO_3^{2-} - восстановитель.

Рассмотрим второй процесс: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

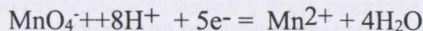
Для связывания атомов кислорода в молекулу воды требуется 8H^+ и при этом получается четыре молекулы воды:



Подсчитайте и уравнийте заряды:

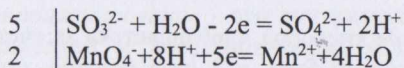


В левую часть схемы нужно «добавить» 5e^- :



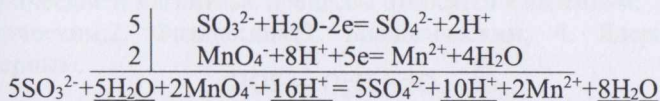
Ион MnO_4^- «принимает» электроны и является окислителем.

5. Запишите вместе обе полуреакции окисления и восстановления:

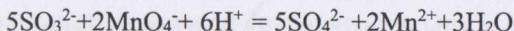


Уравнийте число «отданных» и «принятых» электронов, найдя наименьшее общее кратное (10) и дополнительные множители (5 и 2).

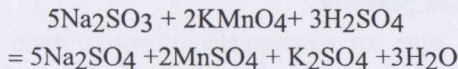
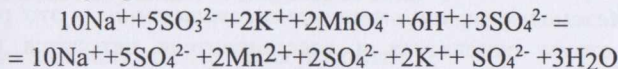
Умножьте каждое уравнение на свой множитель и почленно их сложите:



6. Сократите число одинаковых частиц по разные стороны равенства:



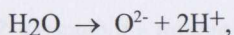
7. Перенесите коэффициенты в полное ионное уравнение реакции, а затем - в молекулярное:



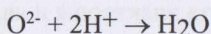
8. Правильность расстановки коэффициентов проверьте, подсчитав число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения реакции.

При составлении полуреакций используются следующие правила:

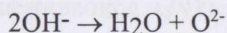
1. В *кислой среде* недостающий кислород «добавляется» за счет молекул воды:



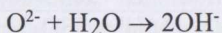
избыток кислорода связывается ионами водорода:



2. В *щелочной среде* кислород «добавляется» за счет группы OH^- , причем число групп должно быть в 2 раза больше, по сравнению с требуемым числом атомов кислорода:



избыток кислорода связывается молекулами воды с образованием OH^- -ионов:

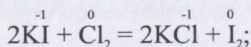


3. В *нейтральной среде* добавление и связывание атомов кислорода осуществляется только молекулами воды.

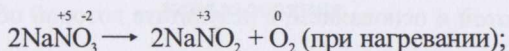
§5. Типы окислительно-восстановительных реакций

Все окислительно-восстановительные реакции можно классифицировать на 4 основных типа:

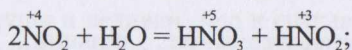
1. *Межмолекулярное окисление-восстановление* - это реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя находятся в составе разных молекул. К этому типу относится большинство окислительно-восстановительных реакций.



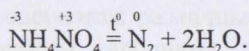
2. *Внутримолекулярное окисление-восстановление* - это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными атомами, но входят в состав одной молекулы.



3. *Диспропорционирование* - это процессы, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, повышающий и понижающий свою степень окисления в ходе реакции.



4. *Сопропорционирование* - это внутримолекулярные процессы, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, приобретающий в ходе реакции среднюю степень окисления:



Тесты для самоконтроля

I. Электрические и магнитные процессы относятся к явлениям:

1. Химическим; 2. Физическим; 3. Биологическим; 4. Ядерным; 5. Атмосферным.

II. К химическим явлениям относятся:

1. Ядерные превращения; 2. Радиоактивность; 3. Коррозия; 4. Плавление; 5. Окисление.

III. Признаки химических реакций:

1. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое; 2. Изменение окраски вещества; 3. Испарение; 4. Образование осадка; 5. Ионизирующее излучение; 6. Выделение газа.

IV. Реакция замещения – это такая реакция:

1. При которой из одного вещества получаются два или несколько новых веществ;
2. Образования одного нового соединения из двух или нескольких исходных веществ;

3. В которой атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в сложном веществе; 4. В которой два сложных вещества обмениваются своими составными частями с образованием двух новых сложных веществ.

5. Между кислотой и основанием, в результате которой образуется соль и вода.

V. По признаку изменения числа исходных и конечных веществ химические реакции подразделяются на следующие типы:

1. Экзотермические; 2. Реакции разложения; 3. Реакции вытеснения; 4. Реакции соединения; 5. Необратимые реакции; 6. Реакции обмена.

VI. Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие:

1. Без изменения степени окисления атомов реагирующих веществ; 2. С изменением степени окисления атомов реагирующих веществ; 3. Только при нагревании; 4. При электролизе; 5. При участии катализаторов; 6. При работе аккумулятора.

VII. Окисление – процесс:

1. При котором происходит уменьшение электронной плотности на атоме и, соответственно, увеличение его степени окисления; 2. Присоединения электрона атомом, сопровождающееся понижением его степени окисления; 3. Протекающий на аноде гальванического элемента; 4. Взаимодействия веществ с кислородом; 5. Взаимодействия водорода со щелочными металлами. 6. $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$.

VIII. Восстановление – это процесс:

1. Взаимодействия веществ с водородом; 2. При котором происходит увеличения электронной плотности на атоме и, соответственно, уменьшение его степени окисления; 3. Взаимодействие кислот со щелочами; 4. Протекающий на аноде гальванического элемента; 5. Протекающий на катоде электролизёра;
6. $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$

IX. Степень окисления хлора в ряду соединений: HCl , Cl_2 , HClO , KClO_4 , NaClO_2 равна:

1. -1; +1; +5; +7; +3;	2. 0; +1; +2; +7; +3;
3. -1; 0; +1; +7; +3;	4. +1; 0; +1; +7; +1;
5. +1; 0; -1; +7; +3.	

Глава 3. Химия воды

§1. Вода в природе. Химический состав и рациональное использование

*“Вода не только необходима для жизни,
вода – сама жизнь”
(А. Экзюпери).*

Около 70% поверхности земного шара занято гидросферой. Это океаны, моря, воды суши и ледники. Лед и снег покрывают 20% суши. Поглощая и возвращая тепловую энергию, вода участвует в “выравнивание” климата на планете. Молекулы воды и пары атмосферы предохраняют Землю от космического холода. Вода входит состав клеток растительных и животных организмов (составляет 50–90% их биомассы). В водных растворах протекают все биохимические реакции живой клетки.

В природной воде содержится различные растворенные вещества – хлориды, сульфаты, фосфаты, карбонаты, силикаты и др. (0,01 - 0,1 мас.%). Кроме того, в ней содержатся растворенные газы – кислород, азот, диоксид углерода, сероводород и органические соединения.

В общем запасе природной воды, составляющем 1,37 млрд км³, 97,2% приходится на океаны (Мировой океан).

Средний состав воды Мирового океана отвечает концентрации солей 35,12 г/кг, превалирует в нем хлорид натрия, pH = 8,1. Запасы пресных вод невелики, кроме того они имеют тенденцию к истощению вследствие антропогенного и техногенного загрязнения бытовыми, хозяйственными и производственными сточными водами, потерь при испарении, расхода на производство продукции в промышленности и сельском хозяйстве. До недавнего времени воду рассматривали как бесплатный и неистощимый дар природы. Сегодня же во многих регионах Мира ощущается дефицит пресной воды при неуклонном росте ее потребления. Качество используемой воды и потребность в ней зависят от ее использования. Населенные пункты используют более чистую воду. Постоянного потребления воды требуют тепловые и атомные электростанции, многие производства и т. п.

Для нужд жителей и народного хозяйства в РФ ежегодно забирается из природных водоемов несколько сотен км³ свежей воды, в том числе 0,1 часть из подземных горизонтов. Около 65% этого объема потребляется целиком или теряется в процессе использования. Объем

разбавляющей воды многократно превосходит потребление ее из источника. Например, в производстве хлопчатобумажных изделий это соотношение превышает около 20 раз.

§2. Физико-химические свойства воды

Структура и состояние воды

Молекула воды состоит из трех ядер, которые образуют равнобедренный треугольник, где два протона составляют основание, а вершину – ядро атома кислорода. Из 10 электронов, содержащихся в молекуле воды два электрона ($1s^2$) расположены вблизи ядра кислорода, четыре электрона (два водородных и два поделенных электрона кислорода $2p^2$) образуют две обобществленные пары, остальные четыре неподеленных электрона кислорода ($2s^2$ $2p^2$) направлены к противоположным от протонов вершинам тетраэдра (рис. 3.1, а).

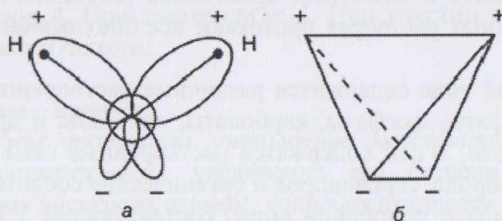


Рис. 3.1. Распределение электронов в молекуле воды: а – строение электронной оболочки молекулы воды; б – расположение зарядов в тетраэдре

Следовательно, в молекуле воды имеются четыре полюса зарядов, которые расположены в вершинах тетраэдра, из них два отрицательных, образованных избытком электронной плотности в местах расположения неподеленных электронных пар, два положительных, созданных ее недостатком в местах расположения протонов, схематично это изображено на рис. 3.1, б.

Связь между атомами водорода и кислорода является полярной. Расстояние между ядрами О–Н составляет 0,1 нм, между ядрами атомов водорода – 0,15 нм, угол между направлениями связей Н–О–Н – $104,5^\circ$, что ближе к правильному тетраэдру – $109,5^\circ$ (sp^3 -гибридизация электронных орбиталей). Важное значение в структурных представлениях о воде имеют дефекты каркасов, вследствие чего возможны нарушения водородных связей: разрыв и изгиб.

Возникновение и разрушение системы водородных связей имеет коллективный характер.

Вода проявляет высокую химическую активность, которая обусловлена следующими факторами:

- Способность к образованию водородных связей, т. е. склонность атомов водорода соединяться одновременно с двумя другими атомами, с одним более прочной связью (за счет ковалентной связи, обозначается сплошной линией), а с другим – менее прочной (водородная связь, обозначается пунктиром). Она играет большую роль в ассоциации жидкой воды, т. е. образовании более сложных агрегатов в ней, путем соединения молекул воды между собой – $(\text{H}_2\text{O})_n$, где n колеблется от 2 до 8. Это оказывает важное влияние на внутреннее строение и свойства воды, как в жидком, так и в твердом (лед) состояниях;
- Свойственны молекуле воды донорно-акцепторные связи за счет неподеленной электронной пары атома кислорода (донор). Она имеет существенное значение при образовании кристаллогидратов и взаимодействия с металлами;
- Высокая полярность воды по сравнению с другими жидкостями (растворителями), ее дипольный момент, который равен 1,8Д, что обуславливает диссоциацию молекул растворенных веществ на ионы, в которой степень электролитической диссоциации наивысшая по сравнению с неводными растворителями.

Диаграмма состояния воды представляет собой графическое изображение свойств системы с изменением параметров, определяющих ее состояние. Здесь под параметрами подразумеваются независимые концентрации компонентов, температура (T) и давление (P).

На рис. 3.2. приведена диаграмма состояния воды, где на горизонтальной оси отложена температура, а на вертикальной – давление. Кривая ОА изображает равновесие между жидкостью и паром; на ней сосуществуют эти две фазы. ОА – кривая насыщенного пара над жидкостью; выше нее имеет область пара, а ниже – жидкости. Кривая ОВ изображает равновесие между твердой фазой и жидкостью она разграничивает две области указанных фаз, ее называют кривой возгонки (сублимации). Кривая ОС показывает зависимость температуры плавления льда от давления. На ней сосуществуют две фазы – лед (твердая) и жидкая. Кривые ОА, ОВ и ОС пересекаются в точке О, которая называется тройной точкой, ей отвечает $t = 0,0076^\circ\text{C}$ и $p = 4,6 \text{ мм рт. ст. (613,28 Па)}$. Кривая ОА заканчивается в критической точке, отвечающей температуре $364,3^\circ\text{C}$ и давлению $194,6 \text{ атм. (19 657 кПа)}$.

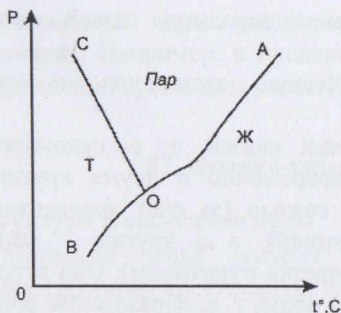


Рис. 3.2. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

Рассмотрим продолжение кривой плавкости льда (ОС). Она была подробно изучена в области высоких давлений (свыше 20000 ат., или $2026,5 \cdot 10^6$ кПа) Тамманом и Бриджменом. Они показали существование пяти различных полиморфных модификаций льда, которые обозначены через I, II, III, V, VI, в том числе модификация I – обыкновенная форма льда. Модификация льда IV, обнаруженная Тамманом, опытами Бриджмена не подтвердилась, но последующими исследованиями было установлено наличие еще одной полиморфной формы льда (VII). Эти модификации льда имеют физические свойства, отличающиеся от свойств обыкновенной воды, например плотность, теплота образования, кристаллические структуры и др. Плотность обычного льда I меньше воды, в то время как плотность остальных модификаций выше плотности воды.

Диаграмма состояния воды в области высоких давлений приводится на рис. 3.3 характер тройных точек указан в таблице. Кривая изменения температур плавления льда I наклонена влево, следовательно, с повышением давления температура плавления уменьшается. При последующем повышении давления кривые плавления льдов III, V, VI наклонены вправо (рис. 3.3), т. е. их температуры плавления повышаются.

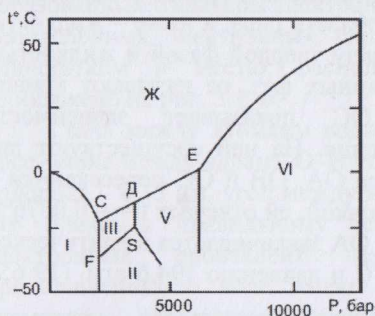


Рис. 3.3. Диаграмма состояния воды в области высоких давлений

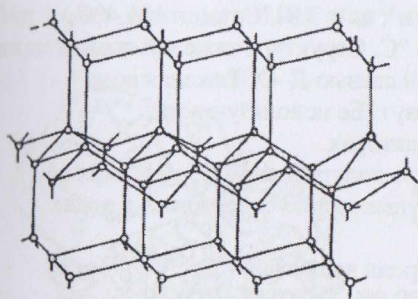


Рис. 3.4. Схема структуры льда

Плотность льда VI при 0°C примерно в 1,5 раза больше плотности льда I, обладающего наименьшей плотностью среди всех модификаций и жидкой воды. Лед II, находящийся в равновесии только с твердыми фазами I, III и V, непосредственно не плавится.

В кристаллах льда каждая молекула воды соединена с ближайшими к ней четырьмя другими молекулами с помощью водородных связей. Кристаллы льда относятся к гексагональной системе (рис. 3.4), где каждый атом кислорода соединен с четырьмя ближайшими атомами кислорода, находящимися на расстоянии 0,276 нм, и связь между ними осуществляется через атом водорода.

Здесь молекула воды имеет тетраэдрическую конфигурацию двух положительных и двух отрицательных зарядов. В этой тетраэдрической структуре возможна различная ориентация молекул воды. Лед I кристаллизуется аналогично структуре тридимита, где тетраэдрические группы SiO_4 имеют все вершины, общие с другими группами.

Структура льда является весьма рыхлой, что обусловлено неплотной упаковкой частиц, в ней имеются пустоты (т. е. свободные места), размеры которых превышают молекулы воды. Так, при плотной упаковке кристаллов мольный объем должен быть 9 см^3 , в то время как в действительности он составляет $19,6\text{ см}^3$.

Для льда характерна пластичность, т. е. под действием давления он может течь, сохраняя при этом кристаллическую структуру.

Изотопный состав воды и аномалии

Проявление разнообразия природных вод обусловлено еще и тем, что у водорода и кислорода есть изотопы, а их содержание воздействует на свойства воды и позволяет также судить об их происхождении.

На Земле содержание изотопов водорода составляет: ^1H (протий): 99,98%; ^2H (Д – дейтерий): 0,016%; ^3H (Т – тритий): $3 \cdot 10^{-16}\%$. В гидросфере протия в 6000 раз больше, чем дейтерия. Воду, содержащую D_2O называют тяжелой. Она значительно отличается от природной воды

по свойствам: плотность D_2O 1,1 кг/дм³; $t_{пл} = 3,81^\circ C$; $t_{кип} = 101,4^\circ C$; максимальная плотность при $t = 11,3^\circ C$. Структура тяжелой воды сходна с обычной, но с более прочной связью Д–О. Тяжелая вода ядовита, живые организмы в ней гибнут. Ее используют как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

Тритий радиоактивен с периодом полураспада 12,3 лет, имеет космическое происхождение. Преимущественно содержится в водах (93%).

Стабильными изотопами кислорода являются: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O и в природе их содержание таково: ^{16}O –99,8%; O –0,04%; ^{18}O – 0,2%. Наиболее устойчивые концентрации изотопов Д и ^{18}O наблюдаются в водах Мирового океана. В атмосфере они сильно колеблются.

Температуры кипения и плавления воды при атмосферном давлении – 100 и $0^\circ C$. Данные рис. 3.5 для гидридов аналогов кислорода в VI группе периодической системы указывают на резкий рост этих параметров у воды. Очень высоки значения *скрытой теплоты плавления и испарения воды*: $333 \cdot 10^3$ и $2259 \cdot 10^3$ Дж/кг. Самая высокая из всех жидкостей удельная *теплоемкость воды и диэлектрическая постоянная* (81 Д), т. е. сила взаимодействия разноименных зарядов в воде уменьшается по сравнению с вакуумом в 81 раз.

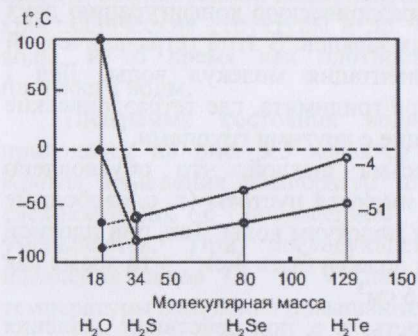


Рис. 3.5. Точки кипения и замерзания водородных соединений группы кислорода

Это определяет диссоциацию электролитов на ионы в водных растворах кислот, солей и щелочей. Этим же объясняется переход растворенных веществ в осадок при испарении воды. У многих других растворителей диэлектрическая постоянная много ниже (10–50), а у апротонных неполярных жидкостей (бензол, масла), не растворяющих электролиты, она не более 3.

Все соединения обладают максимальной плотностью в точке плавления. Вода и здесь ведет себя особо: ее *наибольшая плотность* отвечает $4^\circ C$. При дальнейшем охлаждении и нагревании она снижается, т. е. на кривой $\rho = f(t^\circ)$ наблюдается максимум при этой t° .

Лед имеет плотность $0,918 \text{ г/см}^3$ и не тонет в своем расплаве, т. е. в жидкой воде.

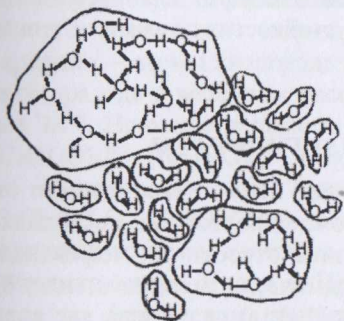


Рис. 3.6. Виды ассоциатов молекул в жидкой воде (по Х. С. Френку и В. Вину).

Существуют и другие физические проявления аномалий свойств воды — удельная электропроводность, поверхностное натяжение, теплопроводность и т. д.

Одной из главных причин аномальных свойств воды является наличие водородных связей между ионами H^+ и O^{2-} разных молекул воды. Эти связи приводят к появлению в воде ассоциатов в виде цепей и колец, схематически представленных на рис. 3.6. Шестимолекулярные кольца, с наименее плотной упаковкой, близки к структуре льда, а двух- и четырехмолекулярные, с наиболее плотной упаковкой, — к структуре воды. Отдельные элементы этой структуры находятся в подвижном равновесии и их число с нагреванием уменьшается (рис. 3.7).

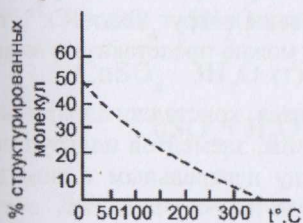


Рис. 3.7. Доля структурированных молекул в зависимости от температуры воды

Высокая энергоёмкость воды также обусловлена наличием водородных связей и, как результат, — аномально высокие $t_{\text{кип.}}$, $t_{\text{пл.}}$, скрытые теплоты плавления и парообразования, а также удельная теплоёмкость воды — самая высокая из всех жидкостей, при этом у льда и пара она вдвое меньше. Так как структурирование в жидкой воде происходит на основе сил электростатического взаимодействия, состояние воды и ее свойства изменяются в различных физических полях — температурном, электрическом, магнитном, при давлении. На

этом основана активация воды (до 400°C и 100 МПа), борьба с накипью в паровых котлах и трубах в теплоэнергетике, на транспорте, в буровом деле. Омагничивание воды широко используют для ускорения твердения и повышения прочности и стойкости цемента, бетона, технического гипса, кирпичика.

§3. Физически и химически связанная вода

Существуют различные виды связанной воды. В зависимости от формы ее нахождения в соединениях происходит деление последних, хотя оно носит условный характер. К ним относят: а) гидроксиды элементов, в которых вода находится в химически связанном виде; б) кристаллогидраты, содержащие молекулы H_2O ; в) гидрогели, где вода является дисперсионной средой, связанной с коллоидными частицами; г) адсорбированную воду твердых тел; д) капиллярно связанную воду, что обусловлено наличием у адсорбента мелких пор, в них она конденсируется при давлениях, меньших чем давление насыщенного пара.

Структурное исследование показало различное состояние воды в таких соединениях:

- координационно связанная вода. Молекулы воды связаны с центральным ионом (катионом). Их относят к аквакомплексам;

- молекулы воды находятся в свободных местах кристаллической решетке и не связаны с определенными ионами каркасной структуры.

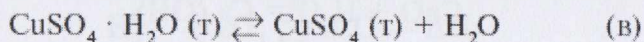
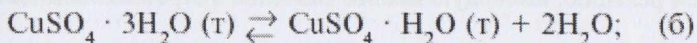
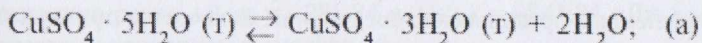
Примером первых является кристаллогидрат $[CrCl_3 \cdot 6H_2O]$, где молекулы воды непосредственно координированы вокруг ионов Cr^{3+} , т. е. выступают в качестве лиганда, поэтому его можно представить в виде координационной формулы $[Cr(H_2O)_6Cl_3]$.

К этой группе аквакомплексов относятся кристаллогидраты s-элементов группы IIА, р-элементов IIIА группы, элементов подгруппы железа и др. Предполагают, что связь между центральным ионом и молекулами воды осуществляется во многих случаях за счет неподеленной электронной пары атома у кислорода, т. е. имеется донорно-акцепторная связь. Это дает основание считать, что присоединение молекул воды к различным центральным ионам происходит с помощью ионно-дипольных сил. Термохимические данные показывают, что в комплексах этого типа донорно-акцепторная связь между молекулами воды и катионами элементов d-семейств выражена слабо. Поэтому считают, что в них определенную роль играют и поляризационные силы, которые способствуют увеличению энергии присоединения между катионом и молекулой воды.

В комплексном аква-ионе молекулы воды по отношению к катиону ориентированы атомами кислорода. Так, геометрическая конфигурация, т. е. расположение атомов кислорода в ионе $[M(H_2O)_4]^+$ образует правильный тетраэдр, где в центре находится ион M^+ , а в вершинах – атомы кислорода: в $[M(H_2O)_6]^{2+}$ имеют форму правильного октаэдра, где в вершинах расположены атомы кислорода, а в центре – ион M^{2+} . Примерами первого может служить $[Li(H_2O)_4]^+$, а второго – $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и др.

Кристаллогидраты солей магния и кальция $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ встречаются в рассолах некоторых озер, имеющих подземное питание и контакт с соляными отложениями, как, например, озеро Индер в Прикаспийской низменности или Мертвое море на Аравийском полуострове. В химическом составе его воды (рапы) находится 30–34% масс. $MgCl_2$, 0,3–0,7% $CaCl_2$ и другие соли, содержащие кристаллизационную воду в количестве 26–30% масс. Этому способствует сверхвысокая минерализация воды и уникальный набор основных солевых компонентов Мертвого моря.

При термической диссоциации кристаллогидратов соблюдается постоянство давления при заданной температуре. Оно называется давлением диссоциации (P_{H_2O}). Если количество кристаллизационной воды соли больше одной молекулы, то реакции дегидратации протекают стадийно, причем каждая стадия имеет свою константу равновесия. В качестве примера приведем обезвоживание (дегидратацию) кристаллогидрата сульфата меди, которое протекает в три стадии:



Давление диссоциации для реакций (а), (б), (в) при 50°C соответственно равно 47, 30, 4,4 мм рт. ст. (6,266, 4,0, 0,58 кПа). С повышением температуры давление возрастает. Например, для реакции (а) при 25°C давление составляет 7, 8 мм рт. ст. (1,04 кПа).

Определение состава и температуры разложения (плавления) кристаллогидратов нетрудно осуществить с помощью диаграммы кристаллизации, т. е. зависимости растворимости соли (вообще соединения) от температуры, называемой также политермой растворимости. По ней можно определить области и температурные пределы существования гидратов, условия выделения последних из

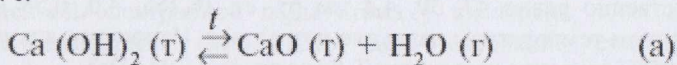
растворов в чистом виде. Например, на политерме растворимости $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ исследованиями ряда ученых установлено образование четырех кристаллогидратов: $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, температурные пределы существования которых соответственно: от -75 до $-64,5$; от $-64,5$ до -18 , от -18 до $18,5$ и от $18,5$ до 98°C .

В качестве примера второй группы кристаллогидратов укажем на цеолиты, принадлежащие к минералам алюмосиликатов, состав которых можно выразить общей формулой $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2, 3, 4, 6$, m изменяется от 0 до 8. Катионы натрия и кальция могут быть заменены барием, стронцием, калием и др. В этих минералах структурной единицей является тетраэдрическая группировка $[\text{SiO}_4]^{4-}$. При замене в последней атома кремния (Si^{4+}) атомом алюминия (Al^{3+}) получим тетраэдр $[\text{AlO}_4]^{5-}$. В алюмосиликатах эти тетраэдры связаны между собой атомами кислорода. В цеолитах они образуют каркасы кристаллов, где располагаются катионы и молекулы воды. Если их осторожно нагреть, то вода постепенно удаляется, но даже при полном ее отсутствии структура цеолита сохраняется. Такой цеолит, поглощая воду, приобретает прежние свойства. Они широко используются для умягчения воды.

В этих соединениях молекулы H_2O теряют самостоятельность, они распадаются с образованием гидроксильных групп. Однако при нагревании, т. е. термической диссоциации, вода может выделяться в свободном состоянии. К ним относят такие классы соединений, как основания (в том числе амфотерные), кислородсодержащие кислоты, основные и кислые соли, ряд гидросиликатов и минералов, многочисленные органические соединения. В качестве примера первых возьмем реакцию, имеющую важное значение в строительном деле:



При термической диссоциации гидроксида кальция выделяется вода, т. е.



В гетерогенных реакциях, в которых пары воды образуют газообразную фазу, а другие молекулы находятся в твердой фазе, при термической диссоциации для любой заданной температуры соблюдается постоянство давления водяного пара независимо от количества и состава твердых фаз.

На рис. 3.8 показана зависимость между $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и температурой для реакции (a). С ростом температуры величина $P_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает.

Температура, при которой давление диссоциации (P_{H_2O}) приравнивается внешнему давлению, называется температурой разложения данного соединения. Для реакции (а) она равна 580°C . Это означает, что если реакция протекает в открытом сосуде, то P_{H_2O} равно $101,325\text{ кПа}$ – внешнему атмосферному давлению.

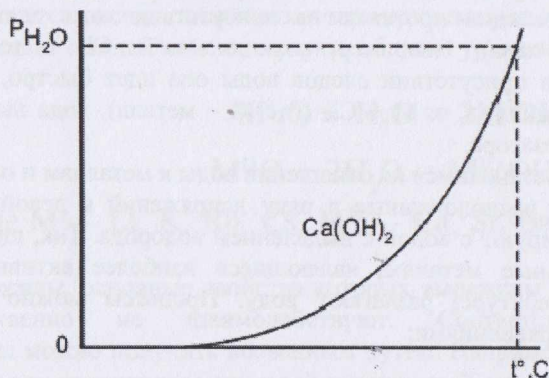
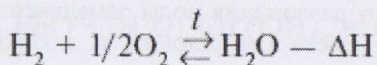


Рис. 3.8. Зависимость давления диссоциации от температуры для $\text{Ca}(\text{OH})_2$

§4. Химические свойства воды

Стандартная энтальпия образования жидкой и парообразной воды соответственно равна $\Delta H^\circ_{298} = -285,84$ и $\Delta H^\circ_{298} = -241,84\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Реакция между водородом и кислородом



начинается при 300°C , с повышением температуры она ускоряется, а при 550°C резко возрастает. Так как реакция экзотермична и протекает с уменьшением числа молекул, то с понижением температуры и повышением давления равновесие смещается в сторону образования воды.

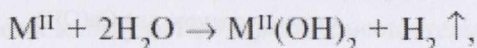
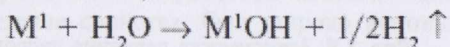
Вода проявляет высокую реакционную способность, это обусловлено наличием в ее молекуле неподеленных электронных пар, способных образовывать донорно-акцепторные связи. Вода образует соединения даже с такими химически неактивными элементами, как инертные газы, например, $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др., которые

получены при кристаллизации льда из переохлажденной воды под давлением до 150 атм (15 198,75 кПа). Они образуются в межплоскостном пространстве кристаллов льда, поэтому их называют соединениями включения. Известны также гидраты $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и др.

Многие реакции протекают в присутствии даже следов влаги (насыщенного пара). Например, реакция $\text{Na} + \text{Cl}_2$ в темноте не протекает, но в присутствии следов воды она идет быстро, в этой и подобных реакциях, т. е. $\text{M} + \text{Cl}_2$ (где М – металл), вода выступает в качестве катализатора.

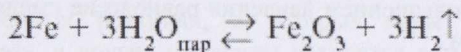
Коротко остановимся на отношении воды к металлам и оксидам.

Металлы, расположенные в ряду напряжений в левой части от водорода, реагируют с водой с выделением водорода. Так, щелочные и щелочноземельные металлы, являющиеся наиболее активными при обычной температуре, разлагают воду. Процессы можно выразить следующими уравнениями:



где M^{I} — Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} — Ca, Sr, Ba, Ra.

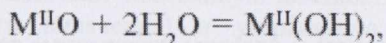
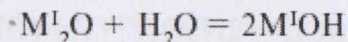
Из металлов s-семейств подгруппы IIa бериллий не реагирует с водой, а магний, хотя и является активным металлом ($\varphi = -2,378 \text{ В}$), при обычной температуре разлагает ее медленно с выделением водорода. Реакция ускоряется при нагревании. Это связано с тем, что образовавшийся гидроксид магния малорастворим, вследствие чего процесс дальнейшего разложения воды замедляется. Легко разлагают воду элементы f-семейств (лантаноиды и актиноиды), обладающие типичными металлическими свойствами и являющиеся довольно активными. Многие металлы взаимодействуют с водой при высокой температуре. Например, железо разлагает воду (в виде пара) при температуре красного каления по уравнению реакции:



Многие металлы, находящиеся значительно левее водорода в ряду напряжений (например, алюминий, марганец, хром и др.), при обычных условиях не взаимодействуют с водой, так как их поверхность покрыта оксидной пленкой, но после ее разрушения они реагируют с водой с

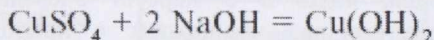
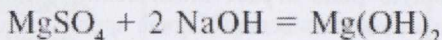
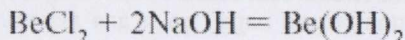
интенсивным выделением водорода. Например, алюминий энергично разлагает воду при разрушении оксидной пленки Al_2O_3 под действием раствора щелочи.

Различают оксиды основные, кислотные и амфотерные. При взаимодействии с оксидами основного характера образуются основания. К ним относятся оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Их взаимодействие с водой можно выразить общими уравнениями:

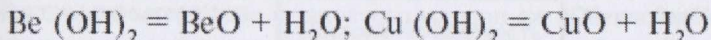


где M^{I} — Li, K, Rb, Cs, M^{II} — Ca, Sr, Ba, Ra.

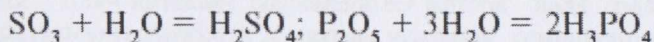
Те оксиды, основные свойства которых выражены слабо, с водой непосредственно не взаимодействуют. Соответствующие им гидроксиды можно получить косвенным путем. Например, осаждением ионов металла из растворов их солей щелочами. К ним относятся BeO, MgO, многочисленные оксиды элементов p-, d- и f-семейств. Например:



При нагревании этих гидроксидов выделяется вода, например:



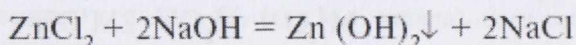
Оксиды с сильно выраженными кислотными свойствами с водой образуют кислоты. Например:



Некоторые оксиды непосредственно не взаимодействующие с водой, имеют слабо выраженные кислотные свойства, например SiO_2 и др. Соответствующие им кислоты получают взаимодействием их солей с сильной кислотой, например:



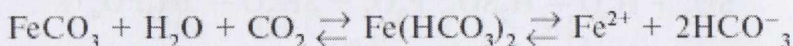
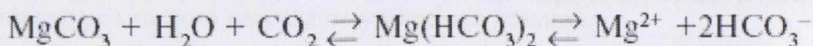
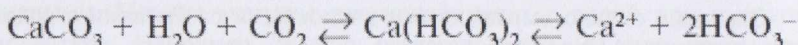
Амфотерные оксиды, например ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др., непосредственно воду не присоединяют, соответствующие им гидроксиды получают также косвенным путем, например:



Гидроксиды и кислоты, полученные таким путем (т. е. косвенно), следует рассматривать как продукты присоединения воды к оксидам. При их нагревании (т. е. термической диссоциации) выделяются вода и соответствующий оксид.

§5. Жесткость воды и ее устранение

Вода, применяемая в технике и быту, должна удовлетворять определенным требованиям. Кроме использования воды в различных видах производства, вода является основой всего энергетического хозяйства как при получении пара, так и для использования в системе охлаждения. Большую роль играет химический состав воды, идущей для питания паровых котлов. В этом случае вредны многие компоненты химического состава воды и в первую очередь ее жесткость. Формирование жестких вод происходит в природе повсеместно. Особенно интенсивно обогащают воду осадочные породы – известняки, доломиты, мергели, гипс, каменная соль и др. Грунтовыми водами легче всего растворяются NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 и другие легкорастворимые соли. Карбонатные же породы переходят в воду путем взаимодействия их со свободной агрессивной уголекислотой по схемам:



В результате этих реакций образуются легкорастворимые в воде двууглекислые соли – бикарбонаты кальция, магния и железа. Ввиду широкого распространения уголекислых солей кальция и магния в виде известняков, меловых отложений и доломитов бикарбонаты кальция и

магния содержатся почти во всех природных водах. Жесткость воды обусловлена катионами кальция и магния, независимо от того, с каким анионом они связаны. Количество кальция и магния в пресных водоемах колеблется в широких пределах и зависит от типа окружающих почв, площади водосбора, сезона года и даже времени суток. Ca^{2+} и Mg^{2+} в природной воде связаны с разными анионами. Поэтому различают жесткость карбонатную (связанную с ионами угольной кислоты) и некарбонатную (связанную с Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SiO_3^{2-} , фосфатами и гуматами), также общую, связанную со всеми анионами. Кроме этого, различают постоянную жесткость (жесткость воды после одночасового кипячения) и устранимую (жесткость, удаляемая кипячением). Связь между этими величинами жесткости можно выразить таким уравнением:

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{пост}} + J_{\text{карб}}.$$

Карбонатную жесткость называют также устранимой жесткостью.

В общем схема различных видов жесткости такова:

Кальциевая жесткость	Общая жесткость	
Магниевая жесткость		
Устранимая жесткость	Карбонатная жесткость	Общая жесткость
Неустранимая жесткость		
Остаточная жесткость		Общая жесткость
Устранимая жесткость		
Неустранимая жесткость	Постоянная жесткость	
Остаточная жесткость		

Требования к составу воды, питающей котел, зависят от его конструкции. Менее требовательны к составу воды котлы низкого давления. Для питания современных котлов вода подвергается предварительной обработке с целью удаления компонентов состава воды, вредных для котлового процесса. Очистка воды от накипеобразующих веществ называется *водоподготовкой* и осуществляется на производстве или транспорте в крупных цехах. Единицей измерения жесткости воды является 1 ммоль • экв/л (миллимоль • эквивалент в литре воды) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , либо их солей (в том числе Fe^{2+}). Один миллимоль • экв. отвечает содержанию

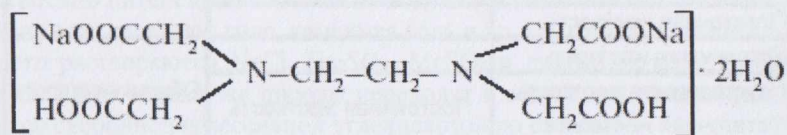
20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} . Жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$Ж = \frac{1000 \cdot m_c}{M_{\text{экв.с}} \cdot V},$$

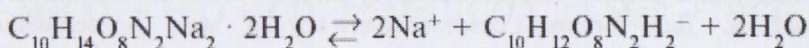
где m_c – масса соли (г); $M_{\text{экв.с}}$ – молярная масса эквивалентов солей (г/моль); V – объем воды (л).

Для определения общей жесткости воды предложено много методов. Один из старых методов – осаждение солей жесткости спиртовым раствором мыла, основанное на возможности связывания им ионов кальция и магния. Эти определения не дают точных результатов, особенно в присутствии гуминовых кислот. При определении общей жесткости в последнее время наибольшее распространение получил комплексометрический метод определения жесткости с трилоном Б.

Принцип метода. Способ определения основан на использовании титрованных растворов комплексонов, которые образуют с ионами металлов прочные внутрикомплексные соединения. Комплексоны – это α -аминополикарбоновые кислоты и их соли, в которых уксусная кислота (две или более молекул) связана с азотом. Для определения кальция и магния в водах используют известный комплексон, называемый двунаатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты – $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая называется “трилон Б”. Соль эта имеет следующее строение:



При растворении трилон Б диссоциирует по уравнению:



Анион $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{H}_2^-$, соединяясь с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} в щелочной среде, образует комплексные соединения трилатонов. Это свойство используется для определения жесткости воды методом объемного анализа (титрованием).

Умягчение воды очень важно для технического использования и хозяйственно-бытового водоснабжения. Проблема умягчения и

потребления воды в ряде районов стоит очень остро. Недостаток воды ощущается в районах Юга Донбасса, Южного Алтая, Прикаспия и др. В этих районах вместе с тем имеются практически неограниченные запасы соленых вод в виде морских, подземных и соляных озер.

Вода, применяемая для производственных целей, должна удовлетворять специальным техническим требованиям. Вода паровых котлов, циркуляционных труб и холодильников металлургических печей, холодильно-конденсационной аппаратуры, химических и других заводов не должна быть жесткой.

Природная вода – речная, озерная, грунтовая не всегда удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ней при потреблении как для питьевых целей, так и для промышленно-технических нужд. Природные воды часто подвергаются загрязнению стоками промышленных предприятий и населенных мест. Хотя грунтовые воды лучше защищены от загрязнений, удовлетворительны в бактериологическом отношении и могут быть пригодны для питья, для промышленных надобностей бывают неподходящими, так как часто содержат примеси солей жесткости. Это делает воду непригодной без предварительной обработки. Следовательно, перед работниками водоснабжения возникает задача предварительной обработки природных вод с целью улучшения их качества и доведения до норм, требуемых потребителями.

На практике установилась градация природных вод по величине их общей жесткости:

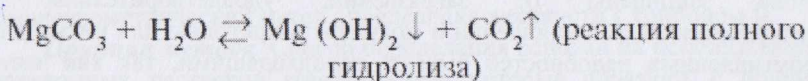
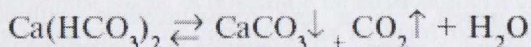
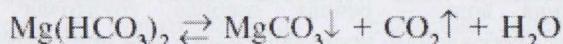
- до 4 ммоль • экв./л – мягкая вода;
- 4–8 ммоль • экв./л – умеренно-жесткая вода;
- 8–12 ммоль • экв./л – жесткая вода;
- свыше 12 ммоль • экв./л – очень жесткая вода.

К мягким водам относятся: вода горных рек, вытекающих из области таяния ледников, атмосферные осадки, некоторые подземные воды. Умеренно-жесткой является вода р. Дон в его нижнем течении (г. Ростов-на-Дону) – 5,3– 6,0 ммоль • экв./л. По нашим данным, очень высокую жесткость в пределах 14–18 ммоль • экв./л имеет вода малых притоков дельты Дона, аккумулирующих загрязнения техногенного и антропогенного характера – это реки Темерник, Ливенцовка, Кизитеринка, при этом минерализация воды этих рек составляет 1–2 г/л с преобладанием сульфатов кальция и магния. Общая жесткость подземных вод может достигать также высоких значений, например таковы некоторые грунтовые воды Приазовья, минеральные воды группы Кавминвод – нарзаны (Ж_{общ.} выше 40 ммоль • экв./л).

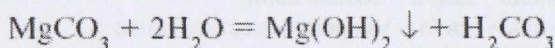
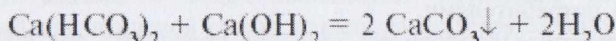
Жесткость морских вод много выше, чем пресных. Вода Черного моря имеет общую жесткость 65 ммоль • экв./л, еще выше она в водах Мирового Океана – 130 ммоль • экв./л со значительным преобладанием солей магния.

Для умягчения жесткой воды пользуются различными методами – термическими, химическими, физико-химическими.

Так, устранимую жесткость можно удалить кипячением, при котором разрушаются бикарбонаты кальция и магния по реакции:



Лучше всего использовать добавки раствора *извести* в количестве, определяемом по реакциям:



Постоянная жесткость может быть удалена *содой* (реагентный метод водоумягчения):



Следует помнить, что магниевая устранимая жесткость требует вдвое большего количества извести, чем кальциевая, а магниевая постоянная жесткость – добавки извести, так как выделяющийся по реакции свежееобразованный MgCO_3 при нагреве в большом количестве воды подвергается полному гидролизу с образованием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CO_2 , как это приведено выше. Углекислый газ является вредным для металлических конструкций и требует для своего удаления

необходимого количества извести. Ионы Na^+ , переходящие в воду при известково-солевом способе, менее вредны, чем ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Иногда для более полной очистки воду доочищают фосфатом натрия, так как при действии извести и соды остаточная жесткость составляет 1,4–1,1 ммоль • экв./л в результате происходящих реакций типа:



при этом вода становится очень мягкой, ее общая жесткость снижается до 0,035 ммоль • экв./л. Недостатком реagentного метода удаления постоянной жесткости является необходимость приготовления раствора соды и извести определенной концентрации, учета соотношения количества удаляемых солей и этих растворов, а также нагревания и проведения аналитического контроля как очищаемой, так и очищенной воды. Этот недостаток отсутствует при использовании метода *катионирования воды*. Катиониты представляют собой синтетические или природные смолы, содержащие группы $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др. и способные обменивать ионы Na^+ или H^+ на Ca^{2+} и Mg^{2+} по схеме:



где R – остаток молекулы катионита, имеющий отрицательный заряд. В практике водоочистки применяются также неорганические катиониты – цеолиты (минералы) или пермутиты (искусственные соединения), отвечающие составам $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Мелкораздробленный катионит помещают в колонку с перфорированным дном, через него фильтруется жесткая вода, обменивая ионы солей жесткости и превращаясь в мягкую. При этом не нужны химический анализ воды и дозировка катионита, так как последний способен к регенерации (восстановлению) с помощью 5–10%-ного раствора хлорида натрия или серной кислоты (1%). При этом восстанавливается исходный состав катионита и его можно вновь использовать для очистки воды. Этот процесс повторяется многократно, что является важным достоинством данного метода. Остаточная жесткость при этом методе составляет 0,01 ммоль • экв./л и ниже. Катионит КУ–2–8 универсальный выпускается в форме гранул желтого или коричневого цвета, устойчив к действию кислот, щелочей, нагреванию до 120 °С, обладает механической прочностью. КУ–2–8 представляет собой сульфированный сополимер стирола с 8% дивинилбензола.



Основу ионита составляют углеводородные цепи полимера с пространственной каркасной структурой, содержащие активные группы $-\text{SO}_3\text{H}$. Дивинилбензол выполняет роль смешивающего реагента, соединяющего линейные макромолекулы между собой с образованием трехмерной структуры. Такие иониты способны к обмену ионов средних и малых размеров, в том числе Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} .

Химическая реакция обмена катионов в зернах катионита протекает мгновенно и подчиняется закону эквивалентного обмена ионов. Процесс фильтрации воды через слой катионита проходит согласно диффузионно-кинетическим параметрам системы – диаметр зерен ионита, температура, степень поперечной связанности молекул, плотность сульфогрупп в ионите. Если пропустить соленую воду последовательно через колонку с Н-катионитом, а затем через колонку с ОН-анионитом, то можно освободить воду от катионов и анионов, т. е. обессолить ее, опреснить до Жост $\approx 0,1$ ммоль $\cdot$ экв./л.

На катионите: $\text{HR} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaR} + \text{H}^+$,

на анионите: $(\text{OH})\text{A} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ClA} + \text{OH}^-$, или



Обработанные катиониты и аниониты регенерируют, после чего вновь используют.

Метод ионного обмена широко применяется. Он имеет преимущества перед методом осаждения, который связан с громадным расходом реагентов и все же часто не дает той степени “умягчения” воды, которая необходима для некоторых областей ее применения.

Опреснение воды можно производить также методом дистилляции (перегонки) с использованием энергии атомных электростанций. Это позволяет снабжать питьевой водой население приморских районов, где нет пресной воды. В камеры испарения подается соленая вода и перегретый пар, при этом вода нагревается, а выделившийся из нее пар собирается в конденсаторах и приемниках в виде пресной воды.

Вопросы и упражнения

1. Какие примеси содержат природные воды, как оценивается в среднем их количество? От чего зависит состав подземных вод?

2. Каково внутреннее строение воды? Изобразите геометрическую форму ее молекулы, распределение электронов в ней. Какова связь между атомами водорода и кислорода?

3. Чем обусловлена химическая активность воды? Чем обусловлена ассоциация молекул воды? В каких пределах колеблется количество молекул воды в ассоциатах?

4. Изобразите диаграмму состояния воды в координатах $p-t^\circ$.

5. Какова структура кристаллов льда? Как осуществляется связь между молекулами воды? Чем обусловлена рыхлая структура льда?

6. Чем обусловлена пластичность льда? Как объяснить высокую теплоемкость воды, ее аномальные свойства по сравнению с другими жидкостями?

7. Каковы формы связанной воды, дайте их краткую характеристику.

8. Что такое кристаллогидраты, на какие группы они делятся? Какова природа химической связи в аквакомплексных соединениях?

9. Что понимается под давлением диссоциации воды (p_{H_2O})? Как протекает дегидратация кристаллогидратов, содержащих более одной молекулы воды? Проиллюстрируйте это на примере дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

10. Каково отношение воды к металлам, кислотам, растворам щелочей и солям? Проиллюстрируйте на конкретных примерах.

11. Какие ионы обуславливают жесткость воды? В виде каких соединений находятся эти ионы?

12. Напишите уравнения реакций перехода карбонатов кальция и магния в гидрокарбонаты в присутствии диоксида углерода.

13. В каких единицах выражается жесткость воды? Чему равны миллиграмм-эквиваленты ионов кальция и магния?

14. Как делятся природные воды в зависимости от содержания кальция и магния? В каких пределах колеблется количество этих ионов в средней, жесткой и очень жесткой водах?

15. Что такое карбонатная и некарбонатная жесткости воды? Почему карбонатная жесткость называется устранимой?

16. Из чего складывается общая жесткость воды?

17. Охарактеризуйте особенности жесткой воды и ее отличие от обычной. Почему жесткая вода не пригодна для стирки белья? Чем это объясняется? Проиллюстрируйте на примере взаимодействия стеарата натрия с жесткой водой, содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

18. Почему нельзя пользоваться жесткой водой для промышленного водоснабжения? Поясните это на некоторых примерах (применение ее в паровых котлах, при крашении и др.).

19. Как оценивается жесткость воды морей, рек и озер? Где она выше? Чему равно среднее значение жесткости Мирового океана? В каком примерном соотношении находятся в нем ионы магния и кальция?

20. Какие методы применяются для умягчения воды?

21. Какие химические процессы протекают при кипячении жесткой воды? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

22. В чем состоит сущность реагентного метода? Каковы его разновидности?

23. В чем состоит метод обработки жесткой воды гидроксидом кальция (известкование)? Какие химические процессы протекают? Выразите в виде уравнений в молекулярном и ионном виде. В каком случае применяется этот метод?

24. Какие процессы протекают при применении содово-известкового метода умягчения воды? Какие реагенты здесь применяются? Химические процессы, протекающие при обработке жесткой воды, выразите уравнениями в молекулярной и ионной формах.

25. На каком принципе основан ионно-обменный метод умягчения воды? Какие функциональные группы они содержат? Какие катиониты применяются для умягчения воды? Напишите уравнения обмена между ионами кальция и магния с Na-катионитом.

26. Что собой представляет колонка для удаления ионов кальция и магния из воды? Как можно осуществить полное обессоливание воды?

27. Вычислите жесткость воды, если известно, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в 100 мл этой воды, израсходовано 5 мл 0,1 н раствора соляной кислоты.

28. Какова жесткость воды, в одном литре которой содержится 0,146 г гидрокарбоната магния?

29. Сколько граммов гидроксида кальция надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее временную жесткость, равную 2,86 ммоль/дм³?

30. Определите количество гидрокарбоната в одном литре жесткой воды, если концентрация содержащегося в ней гидрокарбоната кальция равна 3,75 ммоль/дм³.

31. Чему равна общая жесткость воды, если в одном литре исследуемой воды содержится 21 мг ионов магния и 56 мг ионов кальция?

32. Определите постоянную жесткость воды, если для удаления ионов кальция, содержащихся в 100 л воды, израсходовано 21,6 г безводной буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Глава 4. Основные закономерности протекания химических реакций

§1. Химическая термодинамика. Понятия и определения

В природных условиях происходит много процессов, связанных с использованием тепловой энергии; такие явления называются *тепловыми* и протекают они за счет изменения температуры. С изменением температуры меняется природный ландшафт, происходит смена времен года, да и вообще жизнь на Земле ограничена узким интервалом температур. Человек добился относительной независимости от температуры окружающей среды после того, как научился добывать и поддерживать огонь. Это было одним из величайших открытий, сделанных на заре развития человечества.

Саади Карно, анализируя работу тепловых машин, явился основателем науки, которая впоследствии была названа У.Томсоном термодинамикой. Термодинамика изучает, в основном, особенности превращения тепловой формы движения в другие формы, не интересуясь вопросами микроскопического движения частиц, составляющих вещество. Прежде, чем переходить к законам термодинамики, коротко остановимся на основных терминах и понятиях.

Система – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно или реально отделенных от окружающей среды, например, газ в баллоне, вода в стакане, песчинка, камень, стальной стержень и т.д. По числу фаз системы делятся на гомогенные и гетерогенные.

Фаза – часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком; внутри фазы свойства системы постоянны или меняются постепенно, без скачков. Система, состоящая из одной фазы, называется *гомогенной* или *однофазной* (газовые смеси, растворы, нефть), а состоящая из нескольких фаз – *гетерогенной* или *многофазной* (вода в стакане с кусочками льда в стакане, уголь и сера в атмосферном воздухе, насыщенный раствор соли в воде).

Различают также *однородные* и *неоднородные* системы.

Однородная система – та, в которой все участки объема обладают одинаковым составом и свойствами. В противном случае система *неоднородна*.

Гомогенная система всегда однофазна и, чаще всего, однородна. Но даже если по своим физико-химическим свойствам она и неоднородна (воздух на разной высоте; морская вода на разной

глубине), то при этом никаких границ раздела внутри ее не должно быть.

Гетерогенная система всегда многофазна и всегда неоднородна, а наличие границ раздела внутри нее является характерным признаком любой гетерогенной системы.

Различают также следующие *виды систем*:

1. Если система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией, то она называется *изолированной*. Практически, абсолютно изолированных систем не существует. В первом приближении к таким системам можно отнести, например, любые вещества, запаянные в ампулу, которая помещена в идеальный термос.

2. Система, которая не обменивается с окружающей средой веществом, но обменивается энергией, называется *закрытой*. Например: электрическая лампочка, утюг.

3. Система, обменивающаяся с окружающей средой и веществом и энергией, называется *открытой*. Любой живой организм является примером открытой системы. Живая природа, обменивающаяся веществом, энергией и информацией с окружающей средой так же является системой открытой.

Совокупность физических и химических свойств, характеризующих систему, определяет *состояние системы*. Состояние термодинамической системы характеризуется *термодинамическими параметрами* (температура, давление, объем, концентрация и др.). Всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров, называется *термодинамическим процессом*. Если изменение параметра зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от пути процесса, то такой параметр называется *функцией состояния*.

Внутренняя энергия (U) – общий запас энергии системы, включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярного движения атомов и атомных групп, энергию вращения электронов в атомах и другие виды энергии, *но без учета кинетической и потенциальной энергии системы в целом*. Внутренняя энергия системы не относится к непосредственно измеряемым на опыте величинам, но большей частью можно измерить её изменение (ΔU), что оказывается уже достаточным для успешного применения этого понятия в термодинамике. Внутренняя энергия-функция состояния; она не зависит от пути, по которому приходит в это состояние. При термодинамическом процессе, который осуществляется в результате

внешнего воздействия, внутренняя энергия может переходить от одной части материального мира к другой в виде теплоты и работы.

Работа (A) - это *макроскопическая* форма передачи энергии, осуществляемая путем *упорядоченного* перемещения большого числа частиц (молекул, атомов, электронов и т.д.) под действием каких-либо внешних сил (поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего потенциала к меньшему, расширение газа и т.п.)

Теплота (Q) является *микроскопической*, неупорядоченной формой передачи энергии путем *хаотического* движения и столкновения частиц соприкасающихся тел.

Теплота и работа, как и внутренняя энергия, измеряются в единицах энергии - Джоулях (Дж). В отличие от внутренней энергии, теплота и работа не являются свойствами системы. Передача теплоты или совершение работы осуществляются лишь при взаимодействии системы с внешней средой или другой системой, т.е. теплота и работа - функции процесса.

Энтальпия (H) - функция состояния системы; ее можно рассматривать как общий запас внутренней энергии расширенной системы, или энтальпия - это внутренняя энергия системы (U) после совершения над ней работы расширения при постоянном давлении ($p=\text{const}$):

$$H = U + pV, \text{ где } V - \text{объем системы.}$$

Энтропия (S) - функция состояния термодинамической системы; введена Р. Клаузиусом в 1850 г.; измеряется в Дж/моль·К. Физический смысл энтропии не столь очевиден, как, например, физический смысл внутренней энергии. Л.Больцман, используя статистические представления в термодинамике, пришел к выводу, что энтропия системы пропорциональна логарифму вероятности ее состояния, т.е. $S = k \ln W$, где W - термодинамическая вероятность существования системы, т.е. число мест (микросостояний), которое может занимать частица (атом, ион, молекула и др.) системы (макросостояния) в любой момент времени. Приведенное уравнение позволяет дать энтропии наглядное толкование - чем более упорядочена система, тем меньше число микросостояний, которые могут занять ее частицы. Например, в случае кристалла все атомы закреплены в строго определенных местах, т.е. данному макросостоянию отвечает только одно микросостояние ($W=1$), а соответствующая ему энергия будет равна нулю. Если расплавить этот кристалл, то каждый атом может уже занимать не одно единственное положение, а множество. С переводом систем в газообразное состояние

число микросостояний, описывающих данную макросистему, станет еще больше. Беспорядок в системе возрастает, возрастает и энтропия. Таким образом, можно сказать, что чем больше беспорядок, тем больше энтропия системы. *Энтропия является мерой беспорядка в системе.*

§2. Первый закон термодинамики

Взаимосвязь между внутренней энергией, работой и теплотой устанавливается на основе первого начала термодинамики. Первое начало термодинамики представляет собой постулат, вытекающий из многовекового опыта человечества, что нашло свое отражение даже в народных пословицах и поговорках (любишь кататься, люби и саночки возить; без труда не выловишь и рыбку из пруда; не потрудиться, так и хлеба не родится).

Эмпирическое обоснование первого закона термодинамики дается опытами Д.Джоуля, который показал, что всегда требуется одна и та же механическая работа, чтобы нагреть определенное количество воды на 10° . Этот результат представляет собой так называемый принцип эквивалентности, который У.Томсон сформулировал следующим образом:

разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях, т.е. $\Delta A = \Delta Q$.

Отсюда вытекает, что:

в любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным.

Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы следует:

в любом процессе приращение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ какой-нибудь системы равно количеству Q сообщенной системе теплоты минус количество A работы, совершенной системой, т.е.:

$$\Delta U = Q - A$$

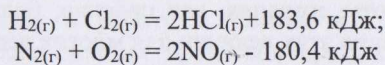
Это выражение представляет собой в рамках классической теории математическую формулировку первого закона термодинамики. Первое начало можно выразить и в такой форме:

вечный двигатель первого рода невозможен,

т.е. невозможно построить машину, которая давала бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

§3. Термохимия. Энергетика химических процессов. Закон Гесса

Термохимия – раздел химической термодинамики, занимающийся превращениями внутренней энергии тел в тепло при химических процессах. Процессы, протекающие с выделением теплоты, называются *экзотермическими*, а с поглощением – *эндотермическими*. Количество выделившейся или поглощенной теплоты в конкретной реакции называется ее *тепловым эффектом* (Q или ΔH). Химические реакции, в которых учитываются их тепловые эффекты, называются *термохимическими*. В этих уравнениях выделение теплоты обозначают знаком «+», а поглощение – знаком «-», например:



В термодинамике принята обратная система знаков: $\Delta H = -Q$.

Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, находящихся в устойчивом состоянии при стандартных условиях ($p=101,3 \text{ кПа}$, $T=293 \text{ К}$), называется *стандартной теплотой образования этого вещества или стандартной энтальпией образования* ($\Delta H^0_{\text{обр}}$). Стандартная энтальпия образования простого вещества равна 0.

Тепловой эффект сгорания 1 моль вещества называется *теплотой сгорания или энтальпией сгорания* ($\Delta H^0_{\text{сгор}}$).

Основным законом термодинамики является *закон Гесса*:

тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном объеме и постоянном давлении, не зависит от пути протекания и механизма реакции, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Отсюда следует, что теплота образования вещества не зависит от способов его получения.

Большое практическое значение имеют следствия из закона Гесса:

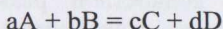
1. Стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H^0_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр(прод)}} - \sum \Delta H^0_{\text{обр(исх.в-в)}}.$$

2. Стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных веществ и суммой стандартных теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H^0_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H^0_{\text{сгор(исх)}} - \sum \Delta H^0_{\text{сгор(прод)}}$$

При алгебраическом суммировании теплот образования или сгорания следует учитывать коэффициенты в химическом уравнении, например:



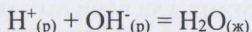
$$\Delta H^0 = [d\Delta H^0_{\text{обр}}(D) + c\Delta H^0_{\text{обр}}(C)] - [a\Delta H^0_{\text{обр}}(A) + b\Delta H^0_{\text{обр}}(B)].$$

Тепловые эффекты химических реакций изменяются в широких пределах. Теплоты образования веществ обычно составляют от 80 до 800 кДж/моль. Теплоты сгорания, как правило, больше и превышают 400 кДж/моль. Значения этих величин для многих веществ приводятся в справочных таблицах.

Тепловые эффекты фазовых переходов (парообразование, плавление, сублимация и др.) обычно значительно меньше таковых для химических реакций, но и они могут достигать достаточно больших значений. Например, теплота парообразования такого тугоплавкого вещества, как вольфрам $\Delta H^0_{\text{пар}}(W)$, составляет 770 кДж/моль.

Процессы растворения твердых веществ также сопровождаются тепловыми эффектами, значения которых невелики (порядка 40 кДж/моль). Знак теплового эффекта растворения зависит от соотношения величин тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки вещества и сольватации ионов. Если на разрыв связей в кристаллической решетке вещества необходимо затратить больше энергии, чем выделится при дальнейшей сольватации ионов, растворение такого вещества будет эндотермическим процессом. В противном случае растворение будет сопровождаться разогреванием, то есть будет являться экзотермическим процессом. Значения теплот растворения многих веществ приводятся в справочных таблицах в расчете на 1 моль вещества.

Тепловые эффекты химических реакций, протекающих в растворах, можно рассчитать теоретически и найти экспериментально. Например, теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием не зависит от их природы, так как их взаимодействия сводятся к процессу:



Рассчитанное значение теплового эффекта ΔH^+ этой реакции составляет -57,22 кДж/моль.

§4. Второй закон термодинамики

Если первый закон доказывает баланс, эквивалентность различных форм энергии, то второй рассматривает возможность реализации, направление процесса и пределы возможности этого процесса.

Как и первое начало термодинамики, второй закон является обобщением данных многолетнего человеческого опыта, которые привели к установлению определенных закономерностей превращения теплоты в работу и работы в теплоту. Работа может непосредственно пойти на увеличение любого вида энергии, теплота непосредственно, без предварительного превращения в работу, приводит лишь к увеличению внутренней энергии системы. Такая «неравноправность» превращения теплоты в работу и работы в теплоту приводит к односторонности естественных процессов при их самопроизвольном протекании. Опыт показывает, что тепло переходит самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне, от более нагретого тела к менее нагретому, диффузия идет от большей концентрации к меньшей, электричество переходит от тела, обладающего более высоким потенциалом, к телу с более низким потенциалом и т.д.

Всякая, предоставленная самой себе система, стремится перейти в состояние *термодинамического равновесия*, в котором тела покоятся друг относительно друга, обладая одинаковыми температурой и давлением. Достигнув такое состояние, система самопроизвольно из него не выходит и без внешнего вмешательства невозможны никакие реальные процессы, т.е. *невозможно совершить никакую работу*.

Утверждение о невозможности получения работы за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии, составляет сущность второго начала термодинамики.

Исторически открытие второго начала термодинамики (Р.Клаузиус, 1850 г.) связано с анализом работы тепловых машин (С.Карно, 1824 г.), чем и определяется его исходная формулировка: - *теплота не может переходить сама собой от менее нагретого тела к более нагретому телу*.

Другая формулировка: - *невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу*.

Третья формулировка: - *невозможно построить такую периодически действующую машину (вечный двигатель второго рода), все действие которой сводилось бы к производству работы за счет соответствующего охлаждения теплового источника*.

В окружающей нас природе термодинамически обратимых процессов нет. Энтропия в термодинамически необратимых процессах, протекающих в изолированной системе, возрастает ($\Delta S > 0$).

Возрастание энтропии будет происходить до тех пор, пока оно не достигнет максимально возможного значения, характерного для данной системы, т.е. до наступления термодинамического равновесия, из которого она самостоятельно выйти не сможет.

Это означает, что изолированные системы *эволюционируют* в сторону *увеличения в них беспорядка, хаоса и дезорганизации*, пока не достигнут состояния термодинамического равновесия, в котором всякое производство работы становится невозможным.

Поскольку об изменении систем в классической термодинамике можно судить по увеличению их энтропии, то последняя выступает как бы в роли «стрелы времени». По определению А.Эддингтона, возрастание энтропии, определяющей необратимые процессы, есть «стрела времени».

Классики термодинамики впервые ввели в физику понятие «времени» в весьма своеобразной форме, а именно *«необратимого процесса возрастания энтропии в системе»*: чем выше энтропия системы, тем больший временной промежуток прошла система в своей эволюции».

Для изолированной системы будущее всегда расположено в направлении возрастания энтропии. Любая изолированная физическая система обнаруживает с течением времени тенденцию к переходу от порядка к беспорядку.

Р.Клаузиус и Л.Больцман пытались распространить выводы классической термодинамики на все существующие физические системы и пришли к выводу о возможной «тепловой смерти Вселенной». Рассматривая Вселенную как изолированную систему и применяя к ней второе начало термодинамики, Р.Клаузиус свел его содержание к утверждению, что энтропия Вселенной в конечном итоге должна достигнуть своего максимума, а это означает, что все формы движения со временем должны перейти в тепловые. Переход же тепла от горячих тел к холодным, приведет к тому, что температура всех тел во Вселенной сравняется, т.е. наступит тепловое равновесие и все процессы во Вселенной прекратятся, наступит «тепловая смерть Вселенной». Вопрос о проблеме «тепловой смерти Вселенной» активно обсуждался в середине XIX в. и многие ученые выступили с возражениями против выводов Клаузиуса и Больцмана. Было показано, что выводы второго закона классической термодинамики не всегда имеют место в природе и его нельзя применить ко всем существующим (тем более природным) процессам.

В противоречие второму закону термодинамики выступила «Дарвиновская теория эволюции живых организмов», которая говорила

о том, что эволюция идет от простых организмов к более сложным, т.е. законы классической термодинамики оказались неприменимыми к живым системам и не только к ним. В целом Вселенная в настоящее время представляет собой очень упорядоченную, высокоорганизованную систему, в 20-х годах XX в. была создана гипотеза возникновения и эволюции Вселенной от более простых форм к более сложным.

Таким образом, законы классической термодинамики оказались неприменимыми к определенным системам; было показано, что ошибочность вывода о «тепловой смерти Вселенной» заключается в том, что бессмысленно применять второе начало термодинамики к таким открытым системам, как безгранично и бесконечно развивающаяся Вселенная. Дело в том, что понятие изолированной системы является далеко идущей абстракцией, не отражающей реальный характер систем, которые встречаются в природе. Все природные системы являются открытыми. Вскоре было показано, что открытые системы в своем развитии (эволюции) стремятся к самоусложнению, самоорганизации и всей материи присуще свойство самоорганизации и самоусложнения. Такие идеи и новые концепции возникли в 70-х годах XX в. и явились революционными взглядами на развитие материи, новыми концепциями в естествознании.

§5. Самоорганизация в химических системах. Колебательные реакции

Примером самоорганизации в химических системах являются колебательные реакции. *Колебательные реакции* – это периодические процессы, характеризующиеся колебаниями концентраций некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей превращения. Такие процессы наблюдаются в газовой и жидкой фазах и особенно часто на границе раздела этих фаз с твердой фазой. Колебательными чаще всего бывают окислительно-восстановительные реакции, а также реакции, сопровождающиеся появлением новой фазы вещества.

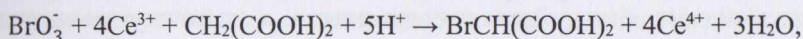
Впервые колебательную химическую реакцию, проявляющуюся в виде периодических вспышек при окислении паров фосфора, наблюдал Р.Бойль в конце XVII в. Эти повторяющиеся вспышки затем неоднократно описывали многие исследователи. В конце XIX в. были обнаружены и другие колебательные реакции. Однако они не привлекли особого внимания, т.к. химическая кинетика как наука еще не существовала.

Предсказания о возможности колебаний в химических системах делали, начиная с 1910 г, но все попытки экспериментально обнаружить колебательные реакции долгое время не давали положительных результатов. В 1921 г. У.Бресли было достаточно подробно описана первая колебательная жидкофазная реакция разложения пероксида водорода, катализируемая иодатом. Но его работа не вызывала интереса в течение примерно 40 лет. Одной из причин такого безразличия было широко распространенное мнение, что второй закон термодинамики запрещает такие колебания даже вдали от равновесия.

Современные исследования колебательных химических реакций в жидкой фазе начались в 1951 г., когда Б.П.Белоусов открыл колебания концентраций окисленной и восстановленной форм ионов церия в реакции взаимодействия лимонной кислоты с броматом, катализируемой церием. Раствор регулярно менял свою окраску от бесцветного к желтой (обусловленной наличием Ce (IV)), затем снова к бесцветной (Ce (III)) и т.д. Белоусов провел достаточно подробное исследование этой реакции и показал, что период колебаний сильно уменьшается с повышением кислотности среды и температуры. Реакция была удобна для лабораторных исследований. Колебания можно было легко наблюдать визуально, а их период находили в пределах 10 – 100 с.

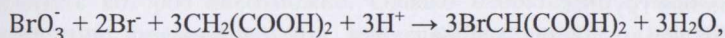
В конце 1961 г. работа Б.П.Белоусова была продолжена А.М.Жаботинским, который получил колебания при использовании в качестве восстановителя в реакции Белоусова не только лимонной, но и малоновой, а также яблочной кислот. А.М.Жаботинский провел подробное исследование колебаний в системе с малоновой кислотой, которая оказалась более удобным восстановителем, так как протекание реакции не осложнялось газовыделением. Жаботинский также показал, что автоколебательная реакция может осуществляться, если использовать любую дикарбоновую кислоту с активной метиленовой группировкой, а каталитическая окислительная пара Cr(IV)/Cr (III) заменена парой Mn(III)/Mn (II) или ферроин / феррин. В последнем случае реакция имеет более яркий внешний эффект - происходит расслоение среды с появлением горизонтальных красных и синих полос и преобразование системы в пространственно-временную структуру. Это противоречит стремлению системы к установлению максимального беспорядка. В чашке Петри тонкий слой реакционной системы превращается в замечательное динамическое произведение искусства. Красные и синие концентрации дуги постепенно раскручиваются вокруг нескольких центров, образуя абстрактные движущиеся узоры. Это так называемые автоволны.

«Вы смотрите на стакан с красно-лиловой жидкостью, а он вдруг становится ярко-синим. А потом снова красно-лиловым и снова синим. И вы невольно начинаете дышать в такт колебаниям. А когда жидкость налита тонким слоем, в ней распространяются волны изменения окраски, образуются сложные узоры, круги, спирали, вихри или все приобретает совершенно хаотический вид» – так описывает эту гомогенную колебательную химическую реакцию профессор С.Э.Шмоль. Данная реакция получила название «реакция Белоусова-Жаботинского» (Б-Ж) и приобрела мировую известность. Механизм реакции Белоусова-Жаботинского довольно сложный - она протекает более чем в 20 стадий и, соответственно, с образованием такого же числа промежуточных продуктов. Упрощенно ее можно представить в виде окислительно-восстановительной реакции:

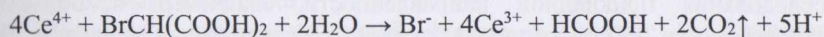


которая идет только в отсутствии Br^- , являющегося ингибитором процесса.

Ингибитор удаляется за счет реакции:



Но продукты первой и второй реакции могут реагировать с образованием ингибитора:



Таким образом, имеет место периодическое появление и исчезновение бромид-иона, Ce^{3+} и Ce^{4+} . Соединения, содержащие окисленную и восстановленную формы катализаторов, имеют разную окраску и возникает эффект работы «химических часов».

Математическое описание этих процессов тоже оказалось достаточно сложным. Существует несколько математических моделей (систем дифференциальных уравнений), описывающих эту реакцию, колебания концентрации ее реагентов и закономерности распространения концентрационных волн. Теоретическое обоснование возможности протекания колебательных реакций дал бельгийский физико-химик, автор теории термодинамики необратимых процессов И.Р.Пригожин. В 1955 г. он показал, что в открытой системе вблизи

стационарного состояния, достаточно удаленного от химического равновесия, возможны химические колебания.

К настоящему времени реакция Белоусова-Жаботинского заняла достойное место в мировой науке. Она практически стимулировала появление новых областей знаний – синергетики и неравновесной термодинамики. Сейчас известно уже достаточно большое число химических реакций, в которых наблюдаются колебательные изменения концентраций реагентов. Это катализируемые броматные осцилляторы (реакция Белоусова-Жаботинского), некатализируемые броматные осцилляторы, осцилляторы на основе хлорат-ионов, иодатные и пероксидные осцилляторы и т.д. *Осциллятор* – это любая система, в которой описывающие ее величины периодически меняются со временем (имеются колебания). К гомогенным колебательным реакциям относятся также диспропорционирование H_2O_2 , окисление различных веществ галогенкислородными соединениями; окисление углеводорода и сульфидов кислородом.

Газофазные колебательные реакции обнаружены и исследованы при окислении паров фосфора, углеводородов, оксида углерода (II), кобальта и др. Гетерогенные колебательные реакции имеют место при окислении CO , H_2 , NH_3 , C_2H_4 , CH_3OH на катализаторах металлов платиновой группы.

Часто колебания наблюдаются при растворении и осаждении металлов на границе металл – раствор.

Намечены перспективы возможного применения колебательных химических процессов. Все больший удельный вес приобретают исследования прикладной направленности, например, в области моделирования альтернативных средств обработки информации (в частности, анализ сложных мозаик с градацией яркости объектов). Еще одним новым направлением прикладных исследований является изучение особенностей полимеризации в Б-Ж – системе или сходных с ней. Отличительной особенностью колебательных реакций является их высокая чувствительность к малейшим внешним возмущениям. Это открывает огромные перспективы по созданию принципиально новых методов анализа микроколичеств веществ. Так, колебательная реакция окисления малоновой кислоты броматом, катализируемая ионом церия (IV), была использована для определения бромата (чувствительность метода 170 мкг/см^3) и малоновой кислоты (чувствительность метода 300 мкг/см^3). Это один из примеров применения автоколебательных химических реакций.

Колебательные реакции лежат в основе ряда важнейших биологических процессов: генерации биоритмов, мышечных

сокращений, генерации нервных импульсов, различных видов аритмии, возникающих в сердечных мышцах и др. В настоящее время кинетика колебательных реакций - бурно развивающаяся отрасль знаний на стыке химии, биологии, медицины, физики, математики. Во многих случаях сравнительно простые динамические химические системы со строго контролируемыми концентрационными изменениями исходных и промежуточных химических веществ могут оказаться весьма подходящими функциональными моделями при изучении процессов в других областях знаний (науке о Земле и других планетах, физике твердого тела, ядерной физике и физике элементарных частиц, инженерной механике и т.д.).

Синергетические представления вышли из физических дисциплин, в частности, из классической термодинамики, но ее идеи носят междисциплинарный характер. Идеи самоорганизации подводят базу под совершающийся в естествознании глобальный эволюционный процесс. Синергетика отвечает на вопрос: за счет чего происходит эволюция в природных процессах. Везде, где создаются новые структуры, необходимы приток энергии извне и обмен со средой. Развитие понимается в синергетике как процесс становления качественно нового, того, что еще не существовало в природе и предсказать которое невозможно. Однако необходимо отметить, что формирование синергетики как общенаучного направления незавершенно и еще продолжается.

Тесты для самоконтроля

I. Термодинамика изучает:

1. Переходы энергии из одной формы в другую;
2. Процессы, протекающие в микросистемах;
3. Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы;
4. Процессы, протекающие в системах бесконечных размеров;
5. Закономерности ядерных превращений;
6. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в рассматриваемых условиях.

II. Любая дисперсная система является:

1. Гомогенной;
2. Гетерогенной;
3. Однородной;
4. Неоднородной;
5. Однофазной;
6. Многофазной.

III. Согласно первому закону термодинамики:

1. $\Delta U = Q - A$;
2. $\Delta U = A - Q$;
3. В любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным;

4. Существует качественная неэквивалентность теплоты и работы;
5. Существует количественная эквивалентность теплоты и работы;
6. Передача теплоты или совершение работы осуществляется без взаимодействия с внешней средой.

IV. Примеры самоорганизации в химических системах:

1. Возникновение ячеек Х.Бенара в подогреваемой жидкости;
2. Колебательные химические реакции;
3. Самовоспроизводство и усложнение организации сложных органических молекул;
4. Эволюция живых организмов;
5. Гидролиз веществ;
6. Возникновение когерентного излучения в He-Ne лазере.

V. К основным понятиям синергетики относятся:

1. Спектральный анализ;
2. Диссипативные структуры;
3. Бифуркация;
4. Открытые системы;
5. Физический вакуум;
6. Биологические системы.

Глава 5. Кинетика химических реакций

§1. Факторы, влияющие на скорость химических реакций

Химическая кинетика – это раздел химии, изучающий скорость протекания реакций, явления катализа, равновесие химических процессов.

Химические процессы протекают с различной скоростью: некоторые – мгновенно, в считанные доли секунды (разложение взрывчатых веществ, реакции обмена в водных растворах электролитов), другие – медленно (процессы брожения, окисление металлов на воздухе). Вопрос о скорости химической реакции имеет большое теоретическое и практическое значение. От скорости реакции зависит производительность заводской аппаратуры, количество вырабатываемой продукции, течение биологических процессов, характер и эффективность действия лекарственных веществ на организм. Умение управлять скоростью химической реакции – важная проблема, которая стоит перед химией.

На скорость химической реакции влияют следующие факторы:

- природа реагирующих веществ;
- агрегатное состояние веществ;
- концентрация веществ;
- температура;
- давление (в газовых фазах);
- наличие катализаторов.

Влияние природы реагирующих веществ можно показать на примере взаимодействия N_2 и NO с кислородом. Для протекания реакции $2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}$ в обычных условиях требуется около тысячи лет, а при сильном нагревании (до 600 – 1000 °C) или при определённом соотношении объёмов водорода и кислорода (2:1) она протекает со взрывом.

В то же время, реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ протекает мгновенно при комнатной температуре.

Агрегатное состояние вещества значительно влияет на скорость химической реакции. Обычно взаимодействие веществ в парообразной и газообразной фазе протекает быстрее, чем в жидком или твёрдом состоянии. Например, жидкий бензин сгорает медленно, коптящим пламенем (неполное сгорание), а бензин в парообразном состоянии сгорает со взрывом, что, в частности, используется в двигателях внутреннего сгорания.

Влияние концентрации реагирующих веществ определяется числом столкновений взаимодействующих частиц – чем больше столкновений, тем выше скорость реакции. Количественная зависимость скорости

реакции от концентрации реагирующих веществ выражается «законом действующих масс» впервые сформулированным норвежскими учеными К.М. Гульдбергом и П.Вааге:

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в степенях стехиометрических коэффициентов.

В общем виде для реакции: $aA + bB = lL + mM$ Выражение для скорости(v) можно представить в следующем виде: $v = K C^a(A) C^b(B)$, где K – константа скорости.

Пример: $2NO + O_2 = 2NO_2$: $v = K C^2(NO) C(O_2)$.

Физический смысл константы скорости:

- константа скорости – это скорость такой реакции, в которой концентрация каждого из реагирующих веществ равна 1 моль/л. Константа скорости – постоянная величина для данной реакции при данной температуре; она зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора.

Зависимость скорости реакции от температуры.

Согласно приближенному правилу Вант-Гоффа при увеличении температуры на каждые 10^0 скорость реакции возрастает в 2 - 4 раза. Обозначим через K_t константу скорости данной реакции при t^0C и через K_{t+10} константу скорости той же реакции при температуре $(t+10)^0C$. Отношение $\frac{K_{t+10}}{K_t} = \gamma$ называется *температурным коэффициентом скорости*, а зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается уравнением:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ где } v_{t_2} \text{ и } v_{t_1} - \text{ скорость реакции при температурах } t_1 \text{ и } t_2,$$

соответственно. Это значит, что, например, при изменении температуры на 100^0C скорость реакции (при $\gamma = 2$) возрастет в 2^{10} , т.е. приблизительно в 1000 раз, а при $\gamma = 4$ – в $4^{10} \approx 1000000$ раз.

Такое влияние температуры на скорость реакции, нельзя объяснить только увеличением скорости движения частиц. Объяснение было дано С.Аррениусом в теории активных столкновений (теории активации).

Эта теория базируется на двух постулатах:

1. Для того, чтобы произошло химическое взаимодействие между двумя молекулами, необходимо их столкновение. Т.о. химическое взаимодействие – результат механического соприкосновения молекул.

2. К химическому взаимодействию приводят не всякие столкновения, а лишь столкновения активных молекул, т.е. молекул, обладающих определенным запасом энергии, необходимой для осуществления той или иной реакции.

Например, для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ число всевозможных столкновений в 1 с равно 10^{10} и тогда скорость бы равнялась $v = 10^{10}$ с. Но эта скорость привела бы к взрыву, хотя реакция протекает довольно медленно. Отсюда вывод – к реакции ведет только столкновение активных молекул, т.е. молекул, обладающих избыточным запасом энергии по сравнению со средней энергией частиц в системе.

Рассмотрим рис.5.1, где по вертикальной оси отложена энергия рассматриваемой системы молекул, а по горизонтали – ход реакции. Если при переходе системы из состояния I в состояние II энергия выделяется, то общий запас энергии продуктов реакции меньше, чем исходных веществ, т.е. система в результате этой реакции переходит на более низкий энергетический уровень (на уровень II). Разность уровней I и II равна тепловому эффекту реакции Q . Уровень «К» определяет тот наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновения привели к химическому взаимодействию. Разность между уровнем К и уровнями I (E_1^*) и II (E_2^*) представляет *энергию активации* прямой и обратной реакций, соответственно.

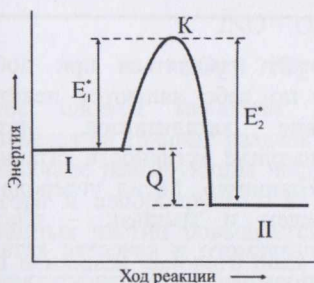


Рис.5.1. Изменение энергии реагирующей системы.

Только молекулы, обладающие в момент столкновения такой энергией, способны к химическому взаимодействию, т.е. к преодолению своего рода *энергетического барьера*. Таким образом, *энергия активации* это то избыточное (по сравнению со средней величиной) количество энергии, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию. Причиной избыточной энергии молекулы может быть повышенная энергия различных форм поступательного или вращательного движения, как самой молекулы, так и составляющих ее частиц (атомов, атомных групп, электронов и др.).

§2. Катализ и катализаторы

Катализаторы – вещества, участвующие в химической реакции, изменяющие ее скорость, но не входящие в состав продуктов реакции; явление изменения скорости реакции под действием катализаторов получило название *катализа*. Различают *положительный* и *отрицательный* катализ в зависимости от того, ускоряет катализатор реакцию или замедляет ее. Как правило, термин «катализ» относят к ускорению реакции, а термин «ингибирование» – к ее замедлению; вещества, замедляющие реакцию, называются *ингибиторами*.

Различают катализ *гомогенный* – катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе и *гетерогенный* – катализатор образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества, например (табл.5.1):

Таблица 5.1

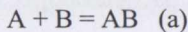
Гомогенный катализ	Гетерогенный катализ
1. $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$; $\text{NO}_{(\text{r})}$ – катализатор.	1. $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$; $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{к})}$ – катализатор.
2. Разложение H_2O_2 в присутствии раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$	2. Разложение H_2O_2 в присутствии $\text{MnO}_{2(\text{к})}$ в качестве катализатора.

Активность катализаторов может изменяться при добавлении некоторых веществ, которые сами по себе являются неактивными. Вещества, подавляющие действие катализатора, называются *каталитическими ядами*, а увеличивающие активность катализатора – *промоторами* или *активаторами*. Например, оксид углерода (II) CO отравляет медный катализатор, селен и мышьяк – платиновый. Активность губчатого железа, используемого в качестве катализатора при синтезе аммиака, значительно повышается в присутствии Al_2O_3 , K_2O и др.

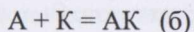
Все каталитические реакции – *самопроизвольные* процессы, протекающие в направлении уменьшения энергии системы.

Механизм действия катализаторов

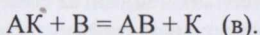
Установлено, что катализатор образует с одним из реагирующих веществ промежуточное соединение, через которое те же конечные продукты получаются легче – с меньшей энергией активации:



Катализатор К взаимодействуя с А, образует промежуточное соединение АК:

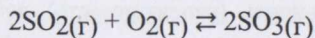


Соединение АК, взаимодействуя с В, образует АВ, выделяя К в свободном состоянии по реакции:

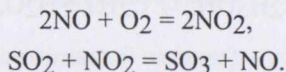


Если энергия активации реакций (б) и (в) существенно меньше, чем реакции (а), то взаимодействие происходит с большей скоростью через образование промежуточного соединения АК, и К является положительным катализатором реакции (а).

Например:



в присутствии катализатора NO протекают в две стадии:



Более сложен механизм гетерогенного катализа, который осуществляется на границе раздела фаз. Процесс протекает в несколько стадий. Вначале реагирующие частицы диффундируют к поверхности катализатора и адсорбируются на ней. С повышением концентрации сорбированных частиц повышается их химическая активность. Кроме того, под влиянием силового поля поверхностных атомов катализатора изменяется структура электронных оболочек молекул и понижается активационный барьер. После протекания химической реакции на поверхности катализатора продукты реакции покидают катализатор и в результате диффузии переходят в объем.

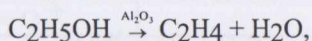
Таким образом, и в гетерогенном катализе образуются промежуточные поверхностные соединения. Отсюда и в гетерогенном катализе ускоряющее действие катализатора связано с тем, что реагирующие вещества образуют промежуточные соединения, что и приводит к снижению энергии активации.

Процесс формирования промежуточных поверхностных соединений происходит на активных участках (активных центрах) катализатора. Силовые поля активных центров ослабляют связи между

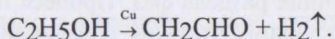
атомами адсорбированных молекул, что приводит к возрастанию реакционной способности. Активные центры составляют небольшую долю всей поверхности катализатора. Для увеличения числа активных центров необходимо использовать катализатор с развитой поверхностью.

Для активности катализатора важно не только число активных центров, но и характер их расположения. Чем больше геометрическое соответствие между расположением атомов в адсорбируемых молекулах исходных веществ и расположением активных центров на поверхности катализатора, тем активнее последний. Геометрическое соответствие проявляется при близости значений межатомных расстояний в кристаллической решетке катализатора и в молекулах реагентов, что и обеспечивает интенсивное взаимодействие реагента с катализатором при адсорбции.

Если же число активных центров или же геометрия их расположения не соответствуют структуре молекул реагирующих веществ, процесс ускоряться не будет. Роль промоторов сводится, главным образом, к «доукомплектованию» активных центров. Этим объясняется избирательность (селективность) действия катализаторов. Например, на оксиде алюминия при температуре 350-360 °C происходит дегидратация этанола:



а в присутствии меди при 200-250 °C его дегидрирование:



В отсутствие катализатора обе реакции протекают параллельно.

Вопрос о природе (строении) активных центров находится в стадии изучения. Единой теории катализа, а поэтому и критериев подбора гетерогенных катализаторов нет. Для большинства промышленных процессов катализаторы часто подбирались путем «проб» и «ошибок». Так, например, при выборе катализатора для синтеза аммиака, немецкие химики в 1913-14 гг. испробовали более 20 тысяч химических соединений.

В настоящее время в представлениях о механизме гетерогенного катализа достигнуты большие успехи, позволяющие выдвинуть некоторые общие принципы выбора катализаторов для различных типов реакций.

Катализ в промышленности

Несмотря на появление новых способов активации молекул (плазмохимии, радиационной химии и др.) катализ остается основой химического производства. Относительная доля каталитических процессов составляет 80-90% и продолжается возрастать.

В неорганическом синтезе важнейшими каталитическими процессами являются: производство серной кислоты, синтез аммиака из водорода и азота, производство азотной кислоты. В органическом синтезе широкое применение катализа началось в первой трети XX века. К крупным промышленным процессам относятся гидрогенизация жиров, превращение бензола в циклогексан, нитробензола в анилин, создано производство синтетических каучуков. Широкое распространение в середине XX века получили процессы каталитической нефтепереработки, каталитической полимеризации и др.

Значительной победой катализа является появление целой отрасли химии, базирующейся на основе простейшего сырья - CO и H₂, когда можно путем подбора катализаторов получать самые различные вещества: изопарафин, метанол, уксусную кислоту, этилен и др. Катализ лежит в основе производства маргарина и других пищевых продуктов, а также средств защиты растений.

§3. Биокатализ

Биокатализ (ферментативный катализ) – ускорение биохимических реакций при участии белковых макромолекул (ферментов).

Ферменты (энзимы) – (от латинского слова «ферментум» – закваска) – глобулярные белки, вырабатываемые живыми организмами и выполняющие роль катализаторов в живых организмах.

Основные функции ферментов:

- ускорять превращение веществ, поступающих в организм и образующихся при метаболизме для обеспечения его энергией;
- регулировать биохимические процессы.

К концу XX в. было исследовано около 3000 ферментов. Например, фермент α -химотрипсин, один из наиболее изученных ферментов, имеет $M_r = 24800$ и состоит из 246 аминокислотных остатков. M_r другого фермента - уреазы (белка, катализирующего гидролитическое расщепление мочевины) равна 480000. Молекула уреазы состоит из шести субъединиц, последовательность аминокислотных остатков в ней пока не установлена.

Многие ферменты представляют собой сложные белки, образованные простым белком – *апоферментом* (в состав молекул которого входят только полипептидные цепи) и *коферментом*

(органические природные соединения или неорганические ионы, необходимые для осуществления каталитического действия ферментов). Эти вещества, в отличие от белкового компонента ферментов, имеют сравнительно небольшую относительную молекулярную массу и, как правило, термостабильны. Например, апофермент карбоангидразы, содержащийся в эритроцитах человека, имеет $M_r=28000$; в соединении с одним ионом Zn^{2+} образуется активный фермент, катализирующий распад угольной кислоты на CO_2 и H_2O ; в ферменте амилазе, содержащемся в слюне человека и участвующем в процессе переваривания крахмала, коферментом является один ион кальция Ca^{2+} . Для многих ферментов коферментами служат витамины и их производные.

На поверхности белковой глобулы фермента, или чаще в специальной щели, углублении и т.п. выделяют относительно небольшой участок, называемый *активным центром*, который представляет собой совокупность функциональных групп аминокислотных остатков, непосредственно взаимодействующих с субстратом (реагирующим веществом).

К важнейшим особенностям ферментативного катализа относятся:

- эффективность;
- специфичность (селективность);
- чувствительность к регуляторным воздействиям;
- «работа» в мягких условиях (в отличие от неорганических катализаторов), т.е. при достаточно низких температурах и обычном атмосферном давлении.

Эффективность.

Ферменты увеличивают скорость химических превращений субстрата по сравнению с неферментативной реакцией в 10^9 - 10^{12} раз. Некоторые ферменты обладают высокой эффективностью даже в очень небольших количествах. Это объясняется тем, что молекулы ферментов в процессе своей каталитической активности непрерывно регенерируют. Типичная молекула фермента может регенерировать миллион раз в минуту. Примером может служить фермент ренин, вырабатываемый слизистой оболочкой сычуга (отдела желудка жвачных). Ренин используется в сыроделии. Он способен вызывать коагуляцию (свертывание) белков молока в количествах, в миллионы раз превышающих его собственную массу.

Другой пример высокой эффективности ферментов дает каталаза. Одна молекула этого фермента при $0^\circ C$ разлагает в секунду около 50000 молекул пероксида водорода: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \uparrow$

Селективность

Большинство ферментов обладают высокой избирательностью, причем каждый из них способен катализировать только одну специфическую реакцию или реакцию одного типа или нескольких близких по структуре веществ. Например, фермент уреаза, содержащийся в соевых бобах и в арбузных семечках, катализирует гидролиз мочевины, но инертен к гидролизу замещенных мочевины.

Регулируемость активности ферментов

Активность ферментов регулируется в процессе их биосинтеза, а также условиями среды (рН, t), ингибиторами и активаторами, присутствующими в организмах. Многие ферменты обладают наибольшей эффективностью при температуре человеческого тела ($\sim 37^\circ\text{C}$). При повышении температуры выше $50-60^\circ\text{C}$ они разрушаются и поэтому становятся неактивными. Однако для некоторых ферментов, особенно ферментов термостабильных организмов ($T_{\text{опт}} = 80-90^\circ\text{C}$). Максимальная активность ферментов также достигается обычно в узком интервале рН.

Ферменты, в отличие от неорганических катализаторов, «работают» в мягких условиях. Например, известно, что молекулярный азот N_2 представляет собой чрезвычайно инертное в химическом отношении соединение. Большинство известных реакций азота связано с применением очень высоких температур и давлений или электрических разрядов. Так, синтез аммиака в промышленных условиях осуществляется при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, $p=808\text{ МПа}$ в присутствии катализатора Fe (с добавками). Между тем, ферментные системы живых организмов способны к фиксации атмосферного азота при обычных температурах и давлении. В настоящее время твердо установлено, что атмосферный азот связывается клубеньковыми бактериями, населяющими корни бобовых и некоторыми свободноживущими микроорганизмами (табл.5.2).

Таблица 5.2

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2$	1) $\sim 400^\circ\text{C}$, $p=808\text{ МПа}$ Fe	$\rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
	2) азотфиксирующие ферменты $18-25^\circ\text{C}$; давление норм.	
	3) металлоорганические катализаторы (с 1964 г) 18°C , давление нормальное	

Предполагается, что в этом биологическом процессе участвуют переходные металлы - Mn, Fe, и др. Роль переходных металлов, входящих в состав азотфиксирующих ферментов, по-видимому, заключается в образовании комплекса с азотом. В результате происходит активация азота для последующей реакции восстановления его до аммиака, а затем аминосоединений, образующих белок. Используя опыт живой природы, была предпринята попытка синтеза аммиака в мягких условиях. В 1964 г. д.х.н. М. Вольпин с сотрудниками экспериментально осуществили синтез аммиака на металлоорганических катализаторах при комнатной температуре и нормальном давлении (успешное моделирование азотобактерий). Были использованы системы, состоящие из солей или комплексов переходных металлов и восстановителя. Так, например, N_2 легко вступает в реакцию с системами, образующимися при взаимодействии различных солей и комплексов переходных металлов с литий-, магниев- и алюминийорганическими соединениями. В результате реакции молекула азота восстанавливается с образованием соединений со связью металл-азот, последующий гидролиз которых дает аммиак. Пока это только лабораторные испытания, но предполагается, что эту реакцию ждет большое будущее - если включить искусственно-азотфиксирующий аппарат посредством генной инженерии в соответствующие ткани злаковых растений, то отпадет необходимость их подкормки азотными удобрениями, растения сами будут извлекать и связывать атмосферный азот.

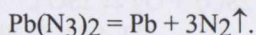
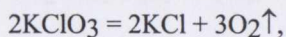
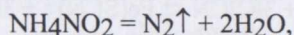
Ферменты играют важную роль в протекании химических реакций в биологических системах. Например, в организме человека каждую секунду осуществляются тысячи ферментативных химических реакций. Кроме того, они используются во многих технологических процессах - производство пищевых продуктов (хлебопечение, сыроделие), напитков (виноделие, пивоварение), фармацевтических препаратов, моющих средств, текстильных изделий, кожи, бумаги и т.д.

Основные направления современных исследований ферментативного катализа - выяснение механизма, обуславливающего высокие скорости, специфичность и активность ферментов.

§4. Обратимые и необратимые реакции. Состояние равновесия и условия его смещения

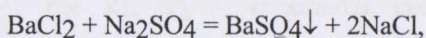
Необратимые реакции протекают в одном направлении до полного превращения взятых в стехиометрическом соотношении исходных веществ в продукты реакции. Примерами необратимых реакций могут

служить реакции разложения нитрита аммония, бертолетовой соли и азиды свинца при нагревании:

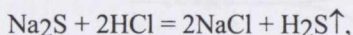


Существуют и такие реакции, равновесие которых сильно смещено в сторону образования продуктов, т.е. преобладает реакция, идущая в одном направлении. Эти реакции практически необратимы. Например, реакции обмена в водных растворах электролитов протекают практически необратимо (до конца) в следующих случаях:

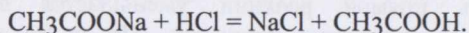
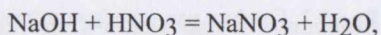
- если одно из веществ удаляется из сферы реакции в виде осадка:



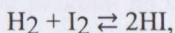
- если одно из образующихся веществ удаляется из сферы реакции в виде газа:

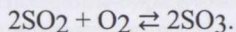
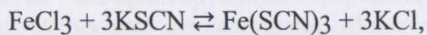
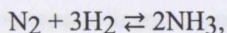


- если образуется слабый электролит (вода, слабая кислота, слабое основание и др.):

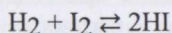


При *обратимых* химических процессах образующиеся продукты реакции немедленно начинают взаимодействовать между собой, вновь превращаясь в исходные вещества, т.е. реакции протекают одновременно в двух направлениях - прямом и обратном. При выравнивании скоростей протекания этих процессов в системе устанавливается химическое равновесие. Примером таких равновесий являются: диссоциация воды, диссоциация слабых электролитов, гидролиз солей, образование и растворение осадков, диссоциация комплексных ионов, окислительно-восстановительные реакции и др.:





Рассмотрим состояние химического равновесия и условия его смещения на примере реакции:



и представим графически момент наступления равновесия (рис.5.2).

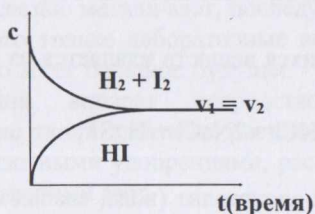
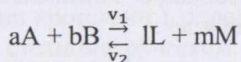


Рис.5.2. График равновесия системы

Скорость прямой реакции уменьшается во времени, т.к. уменьшается концентрация исходных (H_2 и I_2) веществ, скорость обратной реакции в начальный момент равна «0» и будет возрастать по мере увеличения концентрации продукта реакции (HI). Наконец наступает момент, когда скорости обоих процессов выравниваются – это и будет состояние химического равновесия ($v_1 = v_2$). Концентрации веществ в состоянии равновесия не меняются, но процесс постоянно идет в обоих направлениях, т.е. является динамическим (подвижным).

Выведем основной закон для состояния равновесия в общем виде:



$v_1 = k_1 c^a(A) c^b(B)$ – скорость прямой реакции пропорциональна произведению концентраций веществ А и В, взятых в степени коэффициентов в уравнении реакции. Аналогично для обратной реакции:

$$v_2 = k_2 c^l(L) c^m(M).$$

В момент равновесия $v_1 = v_2$, т.е.

$$k_1 c^a(A) c^b(B) = k_2 c^l(L) c^m(M).$$

Разделив обе части равенства на один и тот же множитель $k_2 c^a(A) c^b(B)$ получим:

$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c^l(L) \cdot c^m(M)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$, где k_1, k_2 – константы скорости, величины постоянные и их отношение тоже постоянная величина, т.е.

$$\frac{k_1}{k_2} = K;$$

K – константа химического равновесия, постоянная величина, зависит только от природы реагирующих веществ и от температуры.

$K = \frac{c^l(L) \cdot c^m(M)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$ – математическая запись основного закона состояния химического равновесия – закона равновесия или закона действующих масс.

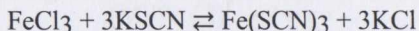
Равновесие в системе наступает в тот момент, когда отношение произведения концентраций продуктов реакции, взятых в степени коэффициентов в уравнении реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степени соответствующих коэффициентов, становится равным постоянной величине.

Эта постоянная называется константой химического равновесия.

Равновесие в системе сохраняется сколь угодно долго, если не менять условия внешние. При изменении внешних условий (концентрации веществ, температуры, давления) равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакции до момента установления нового равновесия.

Примеры.

1. Влияние изменения концентрации исходных веществ или продуктов рассмотрим на примере реакции:

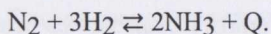


Смещение равновесия в случае этой реакции легко наблюдать по изменению интенсивности окраски раствора. Проведем опыт: в химическом стакане смешали по 10 мл разбавленных растворов хлорида железа (III) и роданида калия. Содержимое стакана разлили в четыре пробирки. Первую пробирку оставили для сравнения, во вторую пробирку внесли 3-4 капли концентрированного раствора хлорида железа, в третью - столько же концентрированного раствора роданида калия, в четвертую - несколько кристаллов хлорида калия. Отметим изменение интенсивности окраски раствора во всех случаях по сравнению с содержимым первой пробирки.

Вывод: при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону прямой реакции, происходит уменьшение концентрации исходных веществ; при увеличении концентрации продуктов реакции равновесие смещается в сторону обратной реакции, уменьшая их концентрацию.

Таким образом, система противодействует увеличению концентрации веществ и стремится ее уменьшить.

2. Влияние температуры на состояние равновесия.

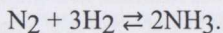


Прямой процесс экзотермический, обратный – эндотермический.

Увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического процесса, в этом случае идет разложение аммиака и наоборот, уменьшение температуры смещает равновесие в сторону экзотермического процесса – синтез аммиака увеличивается.

Таким образом, опять наблюдается противодействие системы внешнему воздействию.

3. Влияние давления на состояние равновесия.



При увеличении давления равновесие смещается в сторону меньшего числа частиц, т.е. в данном случае в сторону синтеза аммиака и наоборот с уменьшением давления равновесие смещается в сторону большего числа молекул, т.е. в сторону разложения аммиака.

Изменение давления влияет на состояние равновесия в случае газообразных систем причем тогда, когда число частиц будет разным в исходных веществах и продуктах реакции.

Влияние внешних факторов на состояние химического равновесия было объяснено французским ученым Ле-Шателье и получило название принципа Ле-Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в системе развиваются процессы, оказывающие противодействие указанному действию, т.е. на любое воздействие система отвечает противодействием.

Принцип Ле-Шателье о влиянии внешних факторов на состояние химического равновесия был распространен другим ученым Брауном на любые равновесные системы и получил название принципа Ле-Шателье-Брауна:

Изменение любых переменных в системе в ответ на внешнее воздействие происходит в направлении компенсации производимых воздействий.

Тесты для самоконтроля

I. Химическая кинетика – это наука, изучающая:

1. Процессы и аппараты химической технологии;
2. Перемещение тел в космическом пространстве;
3. Скорость и механизм протекания реакций;
4. Движение механизмов и машин;
5. Скорость движения пассажиров в зависимости от качества графика движения транспорта.

II. Скорость химической реакции выражается математическим уравнением:

1. $v = -dc / dt$;
2. $v = dS / dt$;
3. $v = v_0(1 + dt)$;
4. $v = \pm dc / dt$;
5. $v = nRT$.

III. Катализаторы – это вещества:

1. Ускоряющие химические процессы;
2. Изменяющие скорость химической реакции, но не входящие в состав продуктов реакции;
3. Изменяющие давление в реагирующей смеси;
4. Изменяющие температуру в реакционной смеси.

IV. Биокатализ – это ускорение биологической реакции при участии:

1. Белковых микромолекул (ферментов);
2. Нуклеиновых кислот;
3. Липидов;
4. Аминокислот.

V. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом:

1. Архимеда;
2. Авогадро;
3. Кратных отношений;
4. Действия масс;
5. Эквивалентов.

VI. Обратимые химические реакции – это реакции, протекающие:

1. В одном направлении до полного превращения взятых в стехиометрическом соотношении исходных веществ и продуктов реакции;
2. Одновременно в двух направлениях – прямом и обратном;
3. С возрастающей скоростью;
4. Протекающие при участии катализаторов.

VII. Необратимыми являются реакции

1. $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$;
2. $\text{KCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3$;
3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$;
4. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

VIII. Величина K в выражении закона действующих масс для химического равновесия называется:

1. Универсальной газовой постоянной;
2. Постоянной Планка;
3. Константой равновесия реакции;
4. Криоскопической постоянной.

IX. Константа равновесия гетерогенного процесса:

$\text{Mn}_{(к)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow + \text{Mn}^{2+}$ равна:

1. $K = [\text{H}_2] \cdot [\text{Mn}^{2+}] / [\text{H}^+]^2$;
2. $K = [\text{H}_2] \cdot [\text{Mn}^{2+}] / [\text{Mn}] \cdot [\text{H}^+]^2$;
3. $K = [\text{Mn}^{2+}] / [\text{H}^+]^2$;
4. $K = [\text{Mn}] \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2] \cdot [\text{Mn}^{2+}]$;
5. $K = [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2]$.

X. Равновесие реакции: $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} + Q$ сместится вправо при:

1. Повышение давления;
2. Введение дополнительно FeO ;
3. Понижение температуры;
4. Повышение концентрации CO_2 .

Глава 6. Дисперсные системы и растворы

§1. Дисперсные системы

Дисперсные системы - гетерогенные системы, состоящие из дисперсной фазы (одно или несколько мелко раздробленных веществ в виде твердых частиц, капель жидкости или пузырьков газа) и дисперсионной среды (вещества, в котором распределены частицы дисперсной фазы); дисперсные системы характеризуются сильно развитой поверхностью раздела между фазами. Дисперсные системы могут быть классифицированы, например, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл.6.1) и по размеру частиц дисперсной фазы.

Таблица 6.1

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры дисперсных систем
Твердая	Газообразная	Твердые пены: пенопласты, активированный уголь, микропористая резина, ряд ионообменных смол.
	Жидкая	Природные минералы с жидкими включениями: жемчуг, опал и др.
	Твердая	Металлические сплавы, искусственные драгоценные камни, цветные стекла, голубая каменная соль и др.
Жидкая	Газообразная	Различные пены: пивная, противопожарная и др.
	Жидкая	Эмульсии: горячее молоко, маргарин, яичный желток, эмульсии масла в воде, воды в нефти, бензина в воде, некоторые кремы и мази.
	Твердая	Суспензия: холодное молоко, коллоидные растворы металлов.
Газообразная	Газообразная	Не является дисперсной системой, так как является гомогенной смесью.
	Жидкая	Аэрозоли: туман, облака, распыленные органические вещества, газ в критическом состоянии.
	Твердая	Аэрозоли: табачный дым, пыль цементная, сахарная, и др.

По размеру частиц дисперсной фазы дисперсные системы делятся на:

- грубодисперсные (размер частиц дисперсной фазы превышает 10^{-4} см)

- высокодисперсные или коллоидные системы (размер частиц от 10^{-4} до 10^{-7} см).

Системы с размером частиц от 10^{-7} см и меньше не являются дисперсными; они *гомогенны* и относятся к истинным растворам.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) также гомогенны и, хотя размер их молекул по порядку величины приближается к размерам коллоидных частиц, они в настоящее время относятся к истинным растворам. Однако растворы ВМС по своим свойствам отличаются от растворов низкомолекулярных соединений, что связано с огромными размерами, формой и отдельными фрагментами строения их макромолекул.

Коллоидные растворы с жидкой дисперсионной средой объединяются общим названием - *золи*. Частицы дисперсной фазы золь свободно и независимо друг от друга перемещаются в процессе броуновского движения. Золи с водной дисперсионной средой называются *гидрозолями*, а с органической - *органозолями*. *Аэрозоли* - коллоидно-дисперсные и грубодисперсные системы с газовой (воздушной) дисперсионной средой. К аэрозолям относятся, например, дымы, туманы, пыли, смог. В виде аэрозолей сжигают жидкое и порошкообразное топливо, наносят лакокрасочные покрытия, используют лекарственные препараты, продукты бытовой химии, парфюмерные изделия и др.

При коагуляции (т.е. слипани, укрупнении) частиц дисперсной фазы коллоидной системы золи превращаются в *гели*. Частицы дисперсной фазы гелей связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил в одну сплошную пространственную сетку в промежуточных объемах которой находится растворитель. Объединенные в такой каркас частицы не способны к взаимному перемещению и могут совершать лишь колебательные движения; система, в целом, теряет текучесть. Гели следует отличать от *студней*, которые представляют собой структурированные гомогенные системы полимер-растворитель и дисперсными системами не являются; сплошная пространственная сетка студня имеет в сечении молекулярные размеры и образована не Ван-дер-ваальсовыми силами, а химическими и водородными связями.

Коллоидные вещества широко распространены в природе - горные породы, грунты, почвы, драгоценные камни (агат, опал), а также другие минералы в недрах земли, дым, облака. Такие биологические жидкости, как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость, слизи и камеди являются коллоидами. Существенную роль играют коллоиды в промышленности, главным образом в таких ее отраслях, как добыча и

переработка нефти, металлургия, горнорудное дело, производство различных строительных материалов и пластмасс, синтетических волокон, синтетического каучука и резины, текстильная, лакокрасочная и пищевая промышленность, мыловаренное производство, а также в сельском хозяйстве.

§2. Растворы

Раствор, в отличие от дисперсной системы, является системой гомогенной (однофазной), состоящей из двух или более компонентов (составных частей) и занимающей промежуточное положение между химическим соединением и физической смесью.

К сожалению, до настоящего времени не существует теории, позволяющей объединить результаты отдельных исследований и вывести общие законы растворимости. Единственное, чем можно до некоторой степени руководствоваться, это старинным эмпирическим правилом: «подобное растворяется в подобном». Смысл его в свете современных взглядов на строение молекул состоит в том, что если у самого растворителя молекулы неполярны или малополярны (бензол, эфир), то в нем будут хорошо растворяться вещества с неполярными или малополярными молекулами (йод, бром), хуже - вещества с большей полярностью.

В конце XIX века растворы рассматривали как физические смеси, а растворение – как физический процесс (разрушение кристаллической решетки и диффузия растворяемого вещества в объеме без учета взаимодействия частиц в растворе) – Я.Вант-Гофф, С.Аренниус, В.Оствальд. В 1887 году Д.И.Менделеев выдвинул «Гидратную теорию растворов», рассматривающую растворение как химический процесс. Согласно современным представлениям, растворение - это сложный физико-химический процесс, сопровождающийся, как правило, выделением или поглощением тепла.

Причина и характер теплового эффекта определяются следующими стадиями процесса растворения:

1. Разрыв связей в растворяемом веществе – в этом случае тепло ($-Q_1$) затрачивается;
2. Химическое взаимодействие растворителя с растворяемым веществом – *сольватация* (гидратация - в случае водных растворов) – тепло (Q_2) выделяется;
3. Распределение растворенного вещества и продуктов его взаимодействия с растворителем по всему объему раствора вследствие диффузии – тепло ($-Q_3$) затрачивается, но незначительно.

Общий тепловой эффект процесса растворения складывается из алгебраической суммы этих тепловых эффектов:

$$Q = -Q_1 + Q_2 - Q_3.$$

1. Если по абсолютной величине $Q_1 + Q_3 > Q_2$, то тепло поглощается и процесс является эндотермическим. Например, при растворении твердых веществ с ионным типом связи (CaCl_2 , NH_4NO_3 , NaNO_3 и др.), на разрушение кристаллической решетки затрачивается много тепла и раствор при этом охлаждается;

2. Если $Q_1 + Q_3 < Q_2$, то тепло выделяется - экзотермический процесс. На разрыв связи затрачивается немного тепла, а при гидратации его выделяется много и поэтому суммарный процесс будет экзотермическим, например, растворение в воде серной кислоты и щелочей (при гидратации ионов H^+ и OH^- выделяется много тепла).

3. Если $Q_1 + Q_3 = Q_2$ - тепловой эффект практически не наблюдается.

Тесты для самоконтроля

I. При смешивании с водой образуют дисперсную систему, называемую суспензией, следующие вещества:

1. Негашенная известь;
2. Нефть;
3. Порошок мела;
4. Цемент;
5. Ацетон;
6. Каустик.

II. Истинный раствор не может состоять из:

1. Одного компонента;
2. Двух компонентов;
3. Трех компонентов;
4. Четырех компонентов.

III. Для насыщенных растворов справедливы следующие утверждения:

1. Насыщенный раствор может быть концентрированным;
2. Насыщенный раствор может быть разбавленным;
3. Насыщенный раствор может быть только концентрированным;
4. Насыщенный раствор не может быть разбавленным.

IV. К хорошо растворимым в воде веществам относятся:

1. Метан;
2. Оксид железа (III);
3. Аммиак;
4. Хлорид калия;
5. Гидроксид бария;
6. Сульфид меди (II).

V. В колбе вместимостью 200 см^3 находится раствор хлорида натрия, концентрация которого составляет $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Если из колбы отлить 50 дм^3 , то концентрация оставшегося раствора составит (в моль/дм^3):

1. 0,2;
2. 0,1;
3. 0,075;
4. 0.025.

§1. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация

По электрической проводимости все вещества делят на:

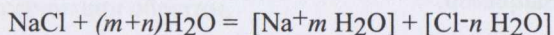
- неэлектролиты - вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток (сахара, глюкоза, спирты и др.);
- электролиты - вещества, водные растворы и расплавы которых проводят электрический ток (кислоты, щелочи, соли).

Проводимость электролитов - ионная.

При растворении в воде электролитов или при их расплавлении происходит электролитическая диссоциация.

Электролитическая диссоциация - процесс образования свободно движущихся ионов при растворении электролитов под влиянием полярных молекул растворителя, а в расплавах - под влиянием температуры.

Теория электролитической диссоциации, предложенная шведским химиком С.Аррениусом в 1887 году, получила свое дальнейшее развитие на основе учения о строении атома и химической связи. Диссоциации подвергаются вещества с полярным типом связи (ионной и ковалентной полярной). Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью. Рассмотрим механизм диссоциации на примере растворения ионных кристаллов NaCl в воде. Молекулы воды обладают полярностью, т.е. представляют собой так называемые *диполи* ($\oplus -$). Кристаллы NaCl легко растворяются в воде в результате взаимодействия дипольных молекул воды с ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки твердого тела. Полярные молекулы воды притягиваются к ионам и соответствующим образом ориентируются около них (ион-дипольное взаимодействие). Но если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы, отрывая их от кристалла. Это ведет к разрушению кристаллической решетки. Ионы Na^+ и Cl^- не будут находиться в растворе в чистом виде, а будут окружены диполями воды (рис.7.1), т.е. они образуют так называемые *гидраты ионов*; в случае другого растворителя (не воды) они будут называться *сольватами*:



Так как значения m и n не всегда постоянны, процесс диссоциации записывается упрощенно:

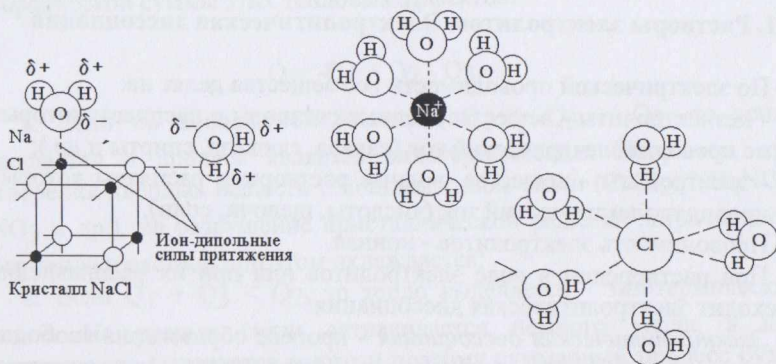
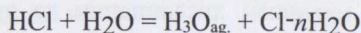
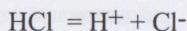


Рис.7.1. Взаимодействие между молекулами H_2O и ионами Na^+ и Cl^- кристалла NaCl.

Для растворимых веществ с дипольным строением будет иметь место диполь-дипольное взаимодействие и также будут образовываться гидраты (сольваты):



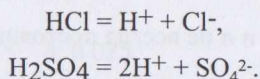
или упрощенно:



Процесс диссоциации, в зависимости от степени полярности связи, может быть обратимым или необратимым.

Таким образом, электролитами являются соединения с ионной или полярной ковалентной связью - соли, кислоты, основания; диссоциировать они могут только в полярных растворителях (воде, жидком аммиаке и др.). С современной точки зрения электролиты делятся на 2 группы:

1) Сильные электролиты полностью (на 100%) ионизированы в водных растворах любых концентраций; процесс диссоциации необратим. Например:



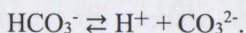
К ним относятся:

- большинство неорганических кислот (галогеноводородные, H_2SO_4 , HNO_3 и др.);

- щелочи (гидроксиды щелочных, щелочноземельных металлов и гидроксид таллия (I));

- соли за редким исключением.

2) Слабые электролиты только частично ионизированы в воде; процесс ионизации обратим. Например:



К слабым электролитам относятся:

- большинство органических кислот;

- некоторые неорганические кислоты (H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_3PO_4 и др.);

- из оснований слабыми электролитами являются: гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и некоторые нерастворимые гидроксиды.

Для количественной характеристики слабых электролитов используют величины степени и константы диссоциации.

Степень диссоциации (α) - отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу растворенных молекул электролита (N). Степень диссоциации α выражается в долях единицы или процентах:

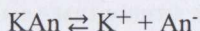
$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad \alpha = \frac{c_i}{c}, \quad \alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%, \quad \alpha = \frac{c_i}{c} \cdot 100\%.$$

где c_i - концентрация молекул, распавшихся на ионы,

c - общая концентрация.

Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита, концентрации раствора и температуры. При разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается.

Более точным критерием для сравнения силы слабых электролитов служит *константа диссоциации*. Так как для слабых электролитов процесс диссоциации обратим,



и к нему применим закон действия масс, то можно записать выражение для константы равновесия:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[H^+][An^+]}{[KAn]}.$$

Константу равновесия для обратимого процесса диссоциации (K_d) называют *константой электролитической диссоциации*, т.е. $K_{\text{равн}} = K_d$.

Для данного электролита значение константы электролитической диссоциации *постоянно* при определенной температуре и, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации. Чем больше значение K_d , тем в большей степени диссоциирует электролит.

Для слабых электролитов связь между константой и степенью диссоциации определяется *законом разбавления Оствальда*:

$$K_d = c\alpha^2 / 1 - \alpha,$$

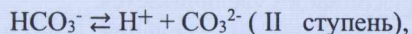
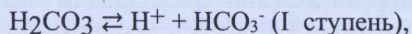
при $\alpha \ll 1$:

$$K_d = c\alpha^2.$$

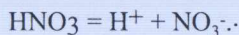
Определение гидроксидов и солей с позиции электролитической диссоциации

Свойства растворов веществ определяются теми ионами, которые получают в процессе диссоциации:

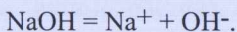
1. *Кислоты* - электролиты, образующие при диссоциации в водных растворах в качестве катионов только ионы водорода (точнее ионы оксония H_3O^+). Многоосновные слабые кислоты и многокислотные слабые основания диссоциируют ступенчато:



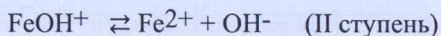
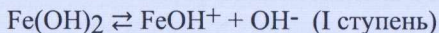
причем степень диссоциации по первой ступени всегда больше, чем по последующей;



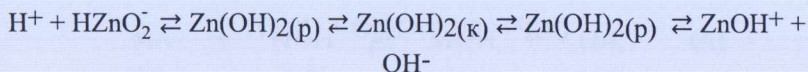
2. *Основания* - электролиты, образующие в водных растворах в качестве анионов только гидроксид-ионы (точнее гидратированный гидроксид-ион OH_{aq}^-):



Многокислотные слабые основания диссоциируют также ступенчато:

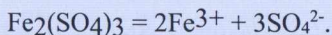
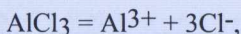
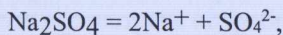


3. *Амфотерные гидроксиды* при диссоциации образуют и ионы водорода, и гидроксид-ионы:



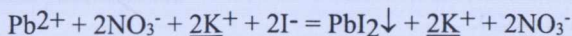
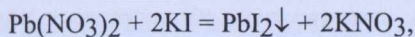
Практически амфотерность соединения можно определить по способности его образовывать соли как с кислотами, так и со щелочами (в последнем случае образуются координационные соединения).

4. *Средние соли* при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков:

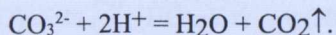
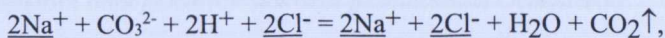
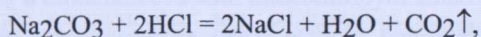
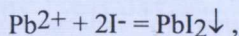


§2. Реакция ионного обмена

Реакции ионного обмена протекают в водных растворах электролитов между ионами. Уравнения реакций могут быть представлены в молекулярной, ионной и краткой ионной формах. При этом в уравнениях реакций вещества, практически нерастворимые в воде, газообразные и слабые электролиты записываются в виде молекул, например:

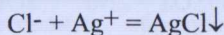
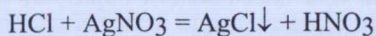


Исключив из 2го уравнения не вступившие в химическое взаимодействие ионы K^+ и NO_3^- (ионы-наблюдатели) получим уравнение реакции в краткой ионной форме:

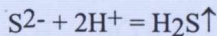
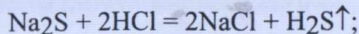


Реакции обмена в водных растворах электролитов протекают практически необратимо (до конца) в следующих случаях:

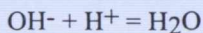
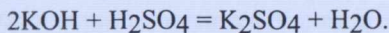
- если одно из веществ удаляется из сферы реакции в виде осадка:



- если одно из образующихся веществ удаляется из сферы реакции в виде газа:



- если образуется слабый электролит (вода, слабая кислота, слабое основание и т.д.):



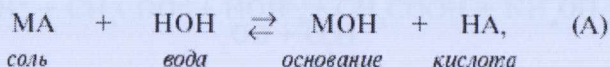
§3. Гидролиз солей

Реакции, проходящие в растворах, характерны тем, что взаимодействие ионов или молекул сопровождается передачей друг другу каких-то частиц при столкновении. При передаче протонов имеет место кислотно-основное взаимодействие, как, например, реакция нейтрализации:

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. К передаче протонов сводятся процессы взаимодействия некоторых солей с водой, т. е. реакции гидролиза солей.

Гидролиз – это химический процесс обменного разложения вещества с водой. Гидролиз солей – частный случай взаимодействия растворенных солей с водой, где их составные части соединяются с составными частями воды с образованием соответствующего слабого электролита.

Реакцию гидролиза соли можно представить общим уравнением:



где М – металл, А – остаток кислоты (анион).

Так как процессы гидролиза протекают при твердении портландцемента и других некоторых стройматериалов, то целесообразно этот вопрос рассмотреть подробнее.

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями (например, NaCl , KNO_3 и др.), гидролизу не подвергаются. Гидролиз характерен для солей, образованных: 1) слабой кислотой и сильным основанием, 2) сильной кислотой и слабым основанием, 3) слабой кислотой и слабым основанием. Рассмотрим эти случаи гидролиза.

1. Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания.

Например, возьмем CH_3COONa , гидролиз которого протекает по уравнению:

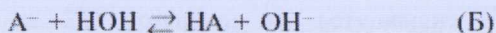


или в ионном виде



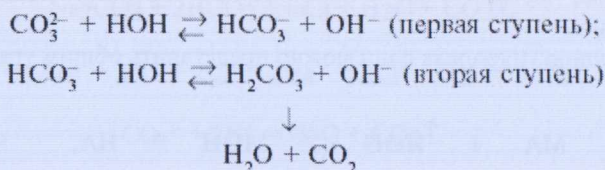
Раствор имеет щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$).

Гидролиз солей данной группы протекает по аниону, в ионном виде этот процесс можно представить так:



Если соли данной группы образованы слабой многоосновной кислотой или основанием, то их гидролиз протекает ступенчато.

Например, гидролиз Na_2CO_3 (в ионном виде) протекает по уравнению:



2. Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания.

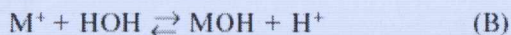
В качестве примера рассмотрим гидролиз хлорида аммония:



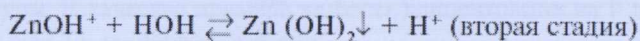
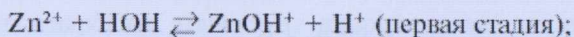
или в ионном виде



Раствор имеет кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$). В общем виде гидролиз солей данной группы можно выразить таким образом:

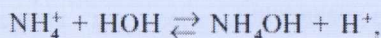


Если соль образована многокислотными основаниями, например ZnCl_2 , то гидролиз в ионном виде можно представить так:

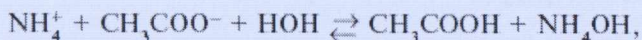


3. Гидролиз соли слабой кислоты и основания. Проиллюстрируем на примере соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, которая полностью диссоциирована на ионы.

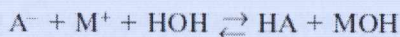
Здесь как анион, так и катион принимают участие в процессе гидролиза, поэтому



Для выражения общего процесса гидролиза суммируем эти уравнения:



или в общем виде



Константа гидролиза. По закону действия масс константу равновесия на основе реакции (A) выражают уравнением

$$K = [\text{MOH}] \cdot [\text{HA}] / [\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Концентрация воды является постоянной величиной, поэтому:

$$K_r = [\text{MOH}] \cdot [\text{HA}] / [\text{MA}],$$

где $K_r = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ – константа гидролиза.

Ионное произведение воды $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$, отсюда

$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$. Подставляя это значение в уравнение, после преобразования получим значение константы гидролиза для солей слабой кислоты и сильного основания (группа I):

$$K_r = K_b / K_{\text{кис.}},$$

где $K_{\text{кис.}}$ — константа диссоциации кислоты.

Если гидролиз солей данной группы протекает в две ступени, то константа гидролиза может быть определена по уравнению:

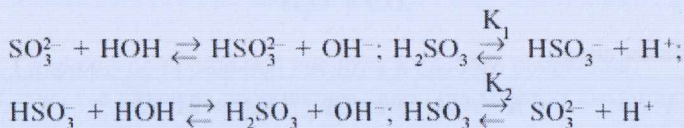
$$K_r = K_b / K_{\text{кис.1}},$$

на второй стадии по уравнению

$$K_r = K_b / K_{\text{кис.2}},$$

где K_1 и K_2 — константы диссоциации кислоты первой и второй ступени.

Проиллюстрируем это на примере гидролиза соли Na_2SO_3 :



Для солей сильной кислоты и слабого основания по уравнению Б получим аналогичную формулу константы гидролиза:

$$K_r = K_b / K_{\text{осн.}},$$

где $K_{\text{осн.}}$ — константа диссоциации основания.

Константа гидролиза солей слабых кислот и оснований выражается формулой:

$$K_r = K_b / K_{\text{кис.}} \cdot K_{\text{осн.}}$$

Степень гидролиза. Степень гидролиза представляет собой отношение числа молей гидролизованной соли к исходному количеству растворенной соли в молях. Ее можно определить как отношение концентрации образовавшихся ионов гидроксида к начальной концентрации соли. Обозначим степень гидролиза через β .

Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации и температуры. В качестве примера влияния концентрации на β приведем гидролиз Na_2CO_3 по первой ступени:

C,	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
моль/л						
β , %	1,7	2,9	4,5	11,3	16	34

Следовательно, при разбавлении раствора степень гидролиза значительно возрастает.

Повышение температуры связано с ростом ионного произведения воды (K_w), в то время как константа диссоциации изменяется незначительно. Проиллюстрируем это на примере гидролиза соли CrCl_3 по первой ступени:



При концентрации $C = 0,01$ моль $\cdot$ л $^{-1}$:

t, °C	0	25	50	75	100
β , %	4,6	9,4	17	28	40

С повышением температуры степень гидролиза также значительно возрастает.

Связь между константой гидролиза (K_r) и степенью гидролиза (β) для бинарного электролита МА выражается уравнением:

$$K_r = \beta^2 C / (1 - \beta)$$

Как видно, между степенью гидролиза и степенью диссоциации (ионизации) электролита имеется аналогия. Если степень гидролиза β очень мала по сравнению с единицей, то ею можно пренебречь, тогда

$$K_r = C\beta^2, \text{ или } \beta = (K_r / C)^{1/2}$$

Связь константы гидролиза со степенью гидролиза для солей слабых кислот и оснований выражается уравнением

$$K_r = \beta^2 / (1 - \beta)^2$$

Если величина β очень мала, то уравнение примет вид:

$$K_r = \beta^2, \text{ или } \beta = K_r^{1/2}$$

Подставляя значение K , получаем:

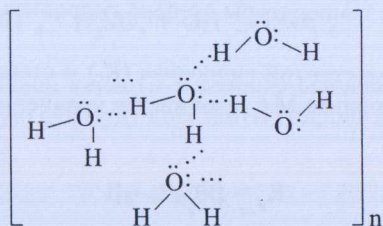
$$\beta = (K_B / K_{\text{кис.}} \cdot K_{\text{осн.}})^{1/2}$$

Гидролиз солей оказывает сильное воздействие на pH природных и сточных вод, а также жизнедеятельность организмов. Гидролиз минералов земной коры приводит к образованию глинистых и других пород коры выветривания.

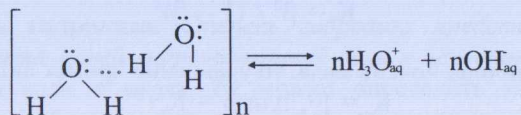
В химической технологии гидролиз применяется для получения сахаров, спиртов, органических пищевых кислот, глицерина и других продуктов. Процессы гидролиза используются при очистке воды с помощью коагулянтов, при получении коллоидов и для других целей.

§4. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель

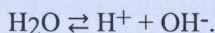
Молекулы воды полярны и, связанные между собой водородными связями, образуют ассоциированную жидкость:



Вследствие теплового движения в некоторых молекулах воды возможен разрыв связи О-Н и переброс протона на соседнюю молекулу, что и является причиной частичной диссоциации (самоионизации) воды с образованием гидратированных ионов оксония $\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$ и гидратированных гидроксид ионов OH_{aq}^- :



или в упрощенном виде:



Согласно закону действующих масс константа диссоциации воды (K_d) равна:

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

и может быть вычислена, например, по электрической проводимости. Как видно из выражения константы диссоциации, вода в обычных условиях ионизирована крайне мало и поэтому можно считать, что концентрация воды - величина постоянная, равная:

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000\text{г}}{18\text{г/моль} \cdot 1\text{л}} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, произведение $K_d(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ для данной температуры постоянно и равно:

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Обозначим его через K_w :

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

и запишем в виде:

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

Величина K_w называется *ионным произведением воды* и является постоянной не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов любых веществ. При этом:

$$\text{В воде } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

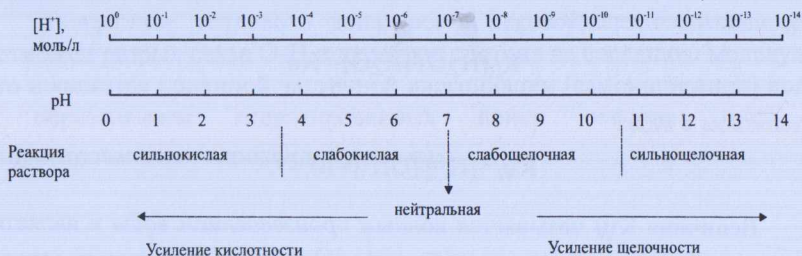
В любом водном растворе всегда присутствуют оба иона - водородный (H^+) и гидроксид-ион (OH^-). Увеличение концентрации одного из ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации другого, что сказывается на реакции среды водного раствора, а именно:

- нейтральная среда - $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л (вода, раствор какой-либо соли);
- кислая среда - $[H^+] > [OH^-]$ (раствор кислоты или гидролизующейся соли);
- щелочная среда - $[H^+] < [OH^-]$ (раствор щелочи или гидролизующейся соли).

Для характеристики реакции среды можно использовать любую величину - концентрацию водородных ионов или концентрацию гидроксид-ионов, т.к.

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} ; [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Реакцию среды характеризуют концентрацией водородных ионов, но поскольку она выражается очень малыми цифрами, то удобнее пользоваться значениями водородного показателя pH. Понятие «водородный показатель» было введено датским ученым С.Серенсеном в 1903 году. Буква «р» - начальная буква датского слова «потенц» - степень; «H» - символ водорода. Например, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $pH = -\lg 10^{-5} = 5$; если $[H^+] = 10^{-12}$ моль/л, то $pH = -\lg 10^{-12} = 12$. Зависимость между концентрацией водородных ионов H^+ и величиной pH можно представить следующей схемой:



Качественно реакцию среды можно определить с помощью кислотно-основных индикаторов, т.е. веществ, изменяющих свою

окраску в зависимости от рН раствора. Для количественного определения рН используются специальные приборы (рН-метры), а также различные аналитические и физико-химические методы.

рН играет большую роль в различных процессах в природе и в технике. Многие производственные процессы в химической, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности протекают при определенной реакции среды. Концентрация водородных ионов является одной из важных констант внутренней среды организмов. Так, рН крови человека составляет 7,36-7,42 и незначительное ее изменение ведет к расстройству нервной системы и гибели организма. Желудочный сок человека имеет сильно кислую реакцию (рН от 0,8 до 1,0) с большим содержанием соляной кислоты. За сутки у человека отделяется 1,2-2 литра желудочного сока. Не зря говорят, что желудок «может переварить даже гвозди». Переваривание пищи завершается в тонком кишечнике за счет действия сока поджелудочной железы (рН от 7,8 до 8,4), желчи и кишечного сока (щелочная реакция). Отклонение рН от нормальной величины даже на 0,01 свидетельствует о патологических процессах в организме.

§5. Кислотно-основные свойства веществ. Теории кислот и оснований

Представления о кислотах и основаниях относятся к числу фундаментальных понятий современной химии, характеризуя две группы веществ с противоположными свойствами. В табл. 7.1 приведено традиционное сопоставление свойств кислот и оснований.

Таблица 7.1

Отличительные свойства кислот и оснований

№	Кислоты	Основания
1	В состав кислоты входит атом водорода	В состав основания входит группа OH^-
2	Растворимые в воде кислоты имеют кислый вкус	Растворимые в воде основания имеют «мыльный вкус», скользкие на ощупь.
3	Изменяют окраску индикатора	Изменяют окраску индикаторов
4	Взаимодействуют с металлами, основными оксидами, основаниями, солями.	Взаимодействуют с кислотными оксидами, кислотами, солями.
5	При взаимодействии оснований и кислот получают соли: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	

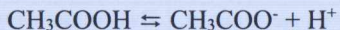
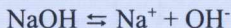
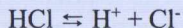
Однако, есть основания и кислоты, которые могут и не отвечать всем указанным признакам. Например, есть кислоты, не содержащие атомов водорода (BF_3) и основания, не содержащие группу OH^- (NH_3). Кроме того, понятия «кислота» и «основание» являются относительными. Кислотные и основные свойства веществ могут изменяться в зависимости от кислотности и основности растворителя. Одно и то же соединение в однотипных реакциях выполняет разные функции - кислоты в одних растворителях и основания - в других. Так, серная кислота в одних растворителях является сильной кислотой, в других - слабой, а в третьих - основанием. Гидроксид калия может быть сильным основанием, слабым и даже - кислотой, а NH_4Cl - соль, но может быть и кислотой. Ответы на эти вопросы дают различные теории кислот и оснований, в основе которых лежат представления таких крупных ученых своего времени, как А. Лавуазье (1778 г.), М. Берцелиус (1812 г.), Г. Деви (1814 г.), Ю. Либих (1832 г.), С. Аррениус (1887 г.).

В настоящее время для объяснения свойств кислот и оснований наиболее широкое распространение получили три ведущие теории:

- теория электролитической диссоциации;
- протонная теория, выдвинутая в 1923 г. датским ученым И. Бренстедом и, независимо от него, английским ученым Т. Лоури;
- электронная теория, предложенная в 1923 г. американским физико-химиком Д. Льюисом. Эти теории исходят из разных предпосылок, но не противоречат друг другу и рассматривают проблему с разных точек зрения.

1. Основные положения *классической теории электролитической диссоциации* заключаются в следующем:

- при растворении молекулы неорганических и органических кислот, оснований и солей диссоциируют на ионы. Например:



- диссоциация молекул на ионы является неполной - часть молекул остается недиссоциированной;
- ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа, т.е. не взаимодействуют друг с другом.

Теория С. Аррениуса легла в основу качественного и количественного анализа, позволила легко трактовать любые явления, связанные с ионными равновесиями, а также сформулировать первую теорию кислот и оснований. Согласно этой теории кислотой является соединение, диссоциирующее на ионы водорода и кислотного остатка, а основанием - соединение, диссоциирующее на катионы металла и гидроксид-ионы. Однако, теория Аррениуса не объясняет, почему:

- некоторые вещества, не имеющие в своем составе H^+ - или OH^- - ионы, проявляют кислотные (BF_3 , Cu^{2+}) или основные ($NaNH_2$, NH_3) свойства;

- иногда кислотно-основное взаимодействие происходит в отсутствии растворителя:



- вещества, не диссоциирующие в воде, проявляют основные или кислотные свойства.

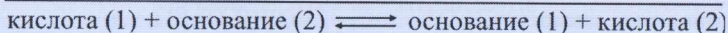
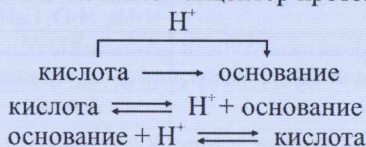
Теория С. Аррениуса применима только к разбавленным водным растворам слабых электролитов. Поведение концентрированных растворов слабых электролитов и сильных электролитов любых концентраций нельзя описать количественно на основании этой теории. Причиной большинства недостатков теории электролитической диссоциации является игнорирование взаимодействия частиц растворенного вещества между собой, а также с молекулами растворителя.

2. Протонная (протолитическая) теория.

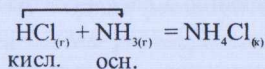
В протонной теории кислотно-основное взаимодействие рассматривается как передача протона от одной частицы (кислота) к другой (основание).

Кислота - вещество, которое передает протон в ходе кислотно-основного взаимодействия, т.е. кислота - донор протона.

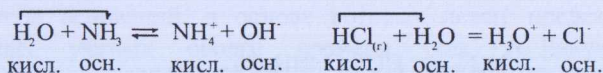
Основание - вещество, которое принимает протон в ходе кислотно-основной реакции, т.е. основание - акцептор протона.



Каждой кислоте соответствует определенное основание и наоборот. Кислотно-основная пара называется *сопряженной*. В качестве кислот и оснований могут выступать молекулы, ионы, радикалы. Если можно установить переход протона от одного реагента к другому, то, тем самым, можно распределить между ними роль кислоты и основания:



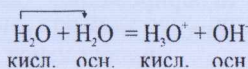
где NH_4^+ - кислота, Cl^- - основание.



Сопряженные кислоты и основания:

кислота	основание	кислота	основание
HCl	Cl ⁻	H ₂ O	OH ⁻
H ₃ O ⁺	H ₂ O	NH ₄ ⁺	NH ₃

Ряд веществ могут быть донорами и акцепторами протонов в зависимости от того, с какими веществами они взаимодействуют, т.е. являются амфотерными (амфолиты).



В этом процессе одна молекула воды является кислотой (отщепляет протон), а другая - основанием (присоединяет протон). В протонной теории различают три типа кислот и оснований (табл. 7.2).

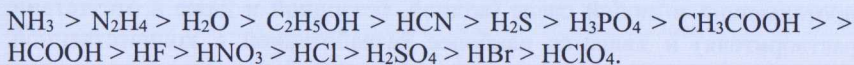
Таблица 7.2

№	Классификация кислот	Классификация оснований
1	Нейтральные кислоты: HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ CO ₃ .	Нейтральные основания: NH ₃ , N ₂ H ₄ , H ₂ O, C ₆ H ₅ NH ₂ .
2	Отрицательно заряженные, или анионные кислоты: H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ .	Анионные основания: Cl ⁻ , OH ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ .
3	Положительно заряженные, или катионные кислоты: H ₃ O ⁺ , NH ₄ ⁺ , [Al(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ и т.д.	Катионные основания: N ₂ H ₅ ⁺ , [AlOH(H ₂ O) ₅] ²⁺ и т.д.

Переход протона от кислоты к основанию объясняется разным сродством к протону (количеством энергии, которое выделяется при присоединении протона к данному веществу) у различных веществ. Чем

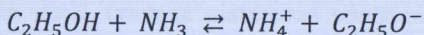


больше протонное сродство, тем сильнее выражены основные свойства вещества. По уменьшению энергии сродства к протону некоторые растворители располагаются в ряд:

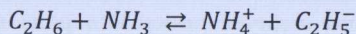


Это позволяет сделать важные выводы о проявлении кислотных и основных свойств в различных растворителях. Любое соединение в указанном ряду будет кислотой по отношению к своим левым соседям (и тем более сильной, чем больше разница в положении), и основанием - по отношению к своим правым соседям (и тем более сильным, чем больше упомянутая разница). Таким образом, почти все представленные здесь соединения характеризуется двойственной кислотно-основной природой; исключения составляют лишь крайние члены этого ряда, которые можно считать носителями только кислотных ($HClO_4$) или основных (NH_3) свойств. Наибольшим сродством к протону обладает жидкий аммиак, поэтому при растворении в нем любого вещества, которое может отдавать протон, произойдет присоединение этого протона к молекуле NH_3 . Например, если растворить воду в жидком аммиаке, то произойдет реакция: в которой вода ведет себя как довольно сильная кислота; аналогично ведут себя и другие вещества (CH_3COOH , H_2S , HCN и др.), которые в водном растворе являются слабыми кислотами, а в жидком аммиаке становятся сильными, например:

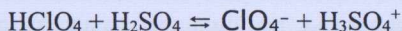
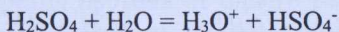
Кроме того, в жидком аммиаке электролитической диссоциации будут подвергаться такие вещества, которые в водном растворе не диссоциируют, например, спирты:



Даже углеводороды, растворенные в жидком аммиаке, проявляют слабые кислотные свойства:



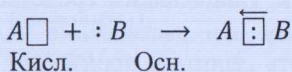
Серная кислота, согласно ее положению в этом ряду, в водном растворе является сильной кислотой, но если в качестве растворителя используется безводная хлорная кислота, то она является основанием:



Протонная теория свободна от многих ограничений и недостатков теории С. Аррениуса; она применима для кислотно-основных реакций, протекающих в любой среде (водной, безводной и даже в отсутствии растворителя) и является наиболее разработанной с количественной точки зрения. Несмотря на успех протонной теории, ее представления неполны, т.к. кислотно-основной характер не всегда обусловлен наличием протона в веществах. Современный вариант протонной теории, предложенный в электронной теории Д. Льюиса, в какой-то мере расширяет наши представления о кислотах и основаниях.

3. Электронная теория.

Электронная теория рассматривает кислотно-основное взаимодействие как образование связи по донорно-акцепторному механизму:

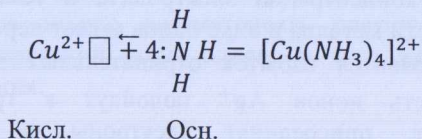
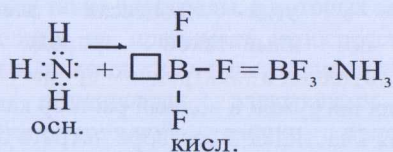
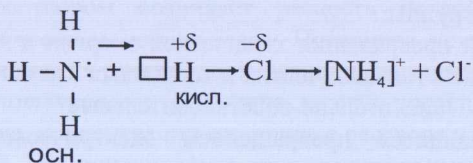
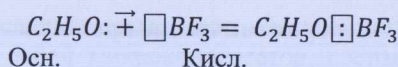


Согласно этой теории:

кислота - любая частица, имеющая свободные орбитали, принимающие электронную пару, т.е. электронно-акцепторный реагент (H^+ , BF_3 , SiF_4 , Cu^{2+} и др.);

основание - любая частица, предоставляющая свободную неподеленную электронную пару, т.е. электронно-донорный реагент (NH_3 , N_2H_4 , OH^- , Cl^- и др.).

В результате реакции образуется кислотно-основной комплекс (ион, соль, солеподобное вещество, аддукт). Если вещество содержит протон, то оно не может передать его веществу без неподеленной электронной пары, т.е. не любое вещество, содержащее водород, всегда может выполнять функцию кислоты. С другой стороны, по электронной теории не обязательно наличие ионов водорода в кислоте. Приведем несколько примеров реакций, которые, согласно электронной теории, представляют кислотно-основное взаимодействие:



Вещества, являющиеся донорами электронных пар, называют *основаниями Льюиса*, а акцепторами электронных пар - *кислотами Льюиса (L-кислоты)*. Большинство катионов являются L-кислотами, а анионов - льюисовыми основаниями. К основаниям Льюиса относятся вещества, содержащие аминный азот (аммиак, алифатические и ароматические амины, пиридин и т.п.), кислородсодержащие соединения общей формулы R_2CO , где R - радикал или галоген. Кислотами Льюиса считаются галогениды бора, алюминия, кремния, олова, фосфора, мышьяка, сурьмы и многих других элементов, ионы-комплексобразователи Ag^+ , Co^{3+} , Cr^{3+} , Pt^{2+} и др. Теория Льюиса расширяет возможности протонной теории, но и она далека от совершенства - не позволяет подчеркнуть специфику протонных кислот и не решает вопрос о реализации (или отсутствии) донорно-акцепторного взаимодействия, что представляет достаточно сложную задачу.

§6. Электрохимические процессы

Электрохимические процессы - процессы прямого превращения химической энергии в электрическую энергию и обратно. Их можно разделить на две группы:

1. Процессы превращения химической энергии в электрическую, протекающие в гальванических и топливных элементах;
2. Окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся превращением электрической энергии в химическую и называемые *электролизом*.

Используемые в этих процессах электроды, можно классифицировать по химической природе окислителя и восстановителя, участвующих в электродном процессе.

Случай I. Металл погружен в водный раствор какой-либо его соли, например, серебряная пластинка в растворе нитрата серебра. При этом, в зависимости от концентрации электролита и температуры, часть серебра с поверхности металла в виде ионов может перейти в раствор и на поверхности появится избыток отрицательных зарядов ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$), либо часть ионов Ag^+ подойдут к границе раздела электрод/электролит, присоединят электроны и выделятся на поверхности в виде серебра ($\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$). Равенство положительных и отрицательных зарядов на поверхности при этом нарушится - поверхность зарядится положительно.

Поскольку система (электрод-электролит) в целом нейтральна, то избыточный заряд на поверхности электрода будет компенсироваться слоем притянутых к нему противоположно заряженных ионов раствора (Ag^+ - рис. 7.2а и NO_3^- - рис. 7.2б).

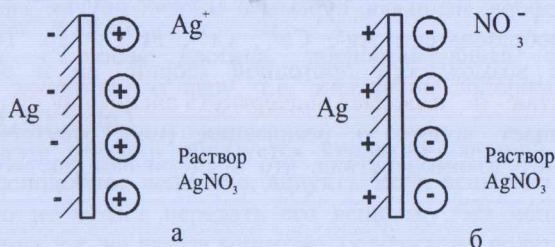
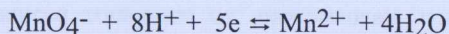
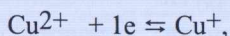
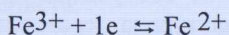


Рис.7.2 Возникновение двойного электрического слоя на границе раздела фаз.

В обоих случаях возникает двойной электрический слой, представляющий собой микроконденсатор, состоящий из двух слоев противоположных зарядов, расположенных на границе раздела фаз.

Вследствие образования двойного электрического слоя между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется *равновесным электродным потенциалом*. Величина и знак потенциала зависят от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры.

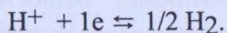
Случай II. К окислительно-восстановительным (или редокс-) электродам относятся такие электроды, в которых металл, погруженный в раствор электролита, не принимает непосредственного участия в электродной реакции, являясь лишь переносчиком электронов. Металл в редокс-электроде, обмениваясь электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции, принимает потенциал, отвечающий установившемуся редокс-равновесию. В качестве примера такого электрода можно рассматривать платину, погруженную в электролит, содержащий ионы одного и того же элемента в двух степенях окисления:



Двойной электрический слой в этом случае образуется за счет избирательной адсорбции ионов на металле, а возникающий потенциал определяется соотношением активностей² окисленной ($\alpha_{\text{ок}}$) и восстановленной ($\alpha_{\text{ред}}$) форм ионов; он характеризует окислительно-восстановительную способность системы и называется *окислительно-восстановительным потенциалом*. Среди окислительно-восстановительных электродов выделяют *газовые электроды*, состоящие из инертного металла, погруженного в раствор электролита, через который подводится электрохимически активный газ (например, водород, кислород, хлор). Молекулы газа адсорбируются на поверхности металла, распадаясь на атомы, а адсорбированные атомы

² Активность (α) – это концентрация (c), исправленная на величину коэффициента активности (γ): $\alpha = \gamma c$. По мере разбавления раствора $\gamma \rightarrow 1$, т.е. для идеальных (предельно разбавленных) растворов $\alpha = c$. Использование активности вместо концентрации позволяет учесть влияние на свойства раствора эффектов взаимного притяжения ионов, их гидратации, образования агрегатов ионов, неполной диссоциации и т.д., что существенно для достаточно концентрированных растворов.

непосредственно участвуют в передаче электронов через границу раздела фаз. Например, если платиновую пластинку опустить в раствор серной кислоты и пропустить через этот раствор водород, то на границе металл - раствор установится равновесие:



Этому равновесию будет отвечать двойной электрический слой и обусловленный им определенный потенциал платины, зависящий от концентрации ионов водорода и давления газообразного водорода над раствором, в который погружена платина.

Для сравнения окислительно-восстановительной способности различных систем введено понятие *стандартного окислительно-восстановительного потенциала*. Если же в реакции участвует вещество металлического электрода - понятие *стандартного электродного потенциала*. Потенциал называется *стандартным*, если активность каждого из участников окислительно-восстановительной реакции равна 1 моль/л, а температура раствора - 298 К. Если же окисленная или восстановленная форма находятся в газообразном состоянии, то давление газа должно быть равно 101,325 кПа. Примером газового электрода является водородный электрод, используемый в качестве стандартного электрода сравнения, потенциал которого условно принят равным нулю.

Поскольку абсолютную величину потенциала отдельного электрода измерить невозможно, то измеряют разность потенциалов между исследуемым электродом (например, медным) и электродом сравнения (например, нормальным водородным электродом), собрав из них гальваническую цепь (рис.7.3):

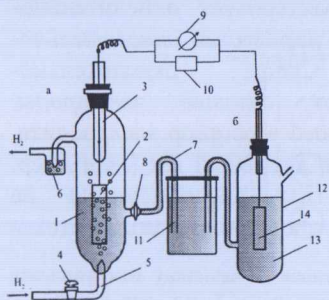


Рис. 7.3. Гальваническая цепь для измерения потенциала электрода. а - водородный электрод, б - исследуемый электрод. 1 - сосуд, 2 - платиновый электрод, 3-стеклянная трубка, 4,8-краны, 5-трубка для ввода водорода, 6-гидравлический затвор,7-сифон, 9-гальванометр,10-электрометр (катодный вольтметр с высокоомным входным сопротивлением),11-промежуточный сосуд с раствором серной кислоты, 12-стеклянный сосуд, 13-раствор сульфата меди, 14-медный электрод.

Нормальный водородный электрод состоит из сосуда (1) с электролитом (обычно H_2SO_4 с концентрацией 1 моль/л), платиновой пластинки (2), покрытой платиновой чернью и частично погруженной в электролит. При открытом кране (4) через трубку (5) при температуре 298°K под давлением 101,3 кПа пропускают водород, который выходит через гидравлический затвор (6) в верхней части сосуда. Сифон (7) снабжен краном (8), который закрыт во время хранения водородного электрода и в процессе сборки гальванического элемента; при измерениях кран открыт.

Поскольку потенциал нормального водородного электрода ($E_{\text{НВЭ}}$) условно принят равным нулю, то потенциал исследуемого электрода (E_x), равен наблюдаемой ЭДС (E) собранного гальванического элемента (рис. 7.3): $E = E_x - 0 = E_x$. Электродный потенциал считается положительным, если при работе в качестве источника тока в паре со стандартным водородным электродом на исследуемом электроде происходит восстановление, и отрицательным, если на нем происходит окисление. Соотношение между величиной окислительно-восстановительного (ox/red) потенциала, температурой и концентрациями окисленной и восстановленной форм в растворе, выражается уравнением Нернста:

$$E_{(\text{ox/red})} = E^0_{(\text{ox/red})} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{(\text{ox})}}{a_{(\text{red})}}$$

где E^0 - стандартный окислительно-восстановительный (или электродный) потенциал;

n - число отданных или принятых электронов;

a - активная концентрация окисленной или восстановленной форм;

R - универсальная газовая постоянная;

F - постоянная Фарадея.

После некоторых преобразований получим:

$$E_{(\text{ox/red})} = E^0_{(\text{ox/red})} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{(\text{ox})}}{a_{(\text{red})}}$$

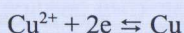
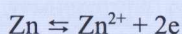
Измеренные по отношению к стандартному водородному электроду потенциалы различных окислительно-восстановительных систем приведены в справочниках. Они расположены по возрастанию значений, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности соответствующих систем.

Выбрав из полного ряда стандартных окислительно-восстановительных потенциалов электродные потенциалы и расположив их в той же последовательности (включив для сравнения водород), получим ряд напряжений металлов, где каждый предыдущий металл активнее последующего.

Пользуясь таблицами редокс-потенциалов и зная, что в качестве окислителя всегда действует окисленная форма системы с большим алгебраическим значением потенциала, можно определить возможность протекания и направление различных окислительно-восстановительных реакций. Например, в случае медно-цинкового гальванического элемента для стандартной ЭДС (E^0) можно записать:

$$E^0 = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}$$

Реакция, протекающая на цинковом электроде, записывается как реакция окисления, а протекающая на медном электроде, - как реакция восстановления:



Суммарная реакция:



Если же, напротив, реакции окисления и восстановления будут протекать на медном и цинковом электродах, соответственно, то суммарная реакция будет:



а расчет стандартной ЭДС даст:

$$E^0 = E_{\text{Zn}}^0 - E_{\text{Cu}}^0 = (-0,763) - 0,337 = -1,1 \text{ В}$$

Знак минус у E^0 означает, что при стандартных условиях эта реакция самопроизвольно протекать не может и что такая электрохимическая цепь не может быть источником тока.

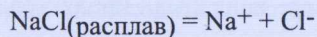
§7. Электролиз

Электролиз - пространственно разделенный окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при

прохождении через них электрического тока от внешнего источника. Основные законы электролиза были установлены экспериментально М.Фарадеем в 1833-34 г.г.

1. Электролиз расплавов

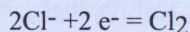
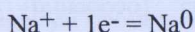
Большинство солей в расплавленном состоянии содержат ионы, которые способны передвигаться под действием электрического тока: катионы будут двигаться к катоду, анионы - к аноду, где и происходят процессы окисления и восстановления. Рассмотрим электролиз расплава хлорида натрия на инертных электродах (графит, платина и др.). В расплаве соль диссоциирует на ионы:



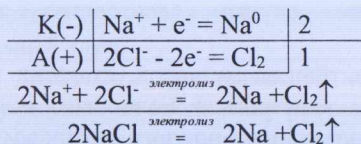
После включения постоянного тока от внешнего источника на электродах протекают следующие процессы:

катод (-)

анод (+)



Складывая почленно уравнения обоих электродных процессов и уравнивая в них число электронов, получим суммарное уравнение электролиза расплава хлорида натрия:



Таким образом, при электролизе расплава NaCl на катоде выделяется металлический натрий, а на аноде - газообразный хлор.

Окисление кислородсодержащих ионов протекает сложно и здесь мы их не рассматриваем.

2. Электролиз водных растворов.

При электролизе водных растворов можно выделить три основных направления, имеющих важное промышленное значение:

- гидроэлектрометаллургия (электролитическое рафинирование, т.е. очистка металла от примесей) и электроэкстракция (избирательное выделение) металла из раствора. В настоящее время через эти стадии проходит подавляющая часть всей

производимой в мире меди, большая часть никеля, золота, серебра, кадмия, олова, свинца и др. металлов;

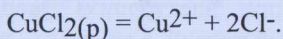
- гальванотехника (электролитическое осаждение металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий);
- электролиз водных растворов без выделения металлов. Этот вид электролиза широко используется в промышленности, например, при производстве водорода, кислорода, тяжелой воды, пероксида водорода, хлора и едкого натра, а также целого ряда других неорганических и органических соединений.

Кратко остановимся на механизме процессов, протекающих при электролизе на электродах и в растворе электролита. На процесс электролиза и характер конечных продуктов влияют следующие факторы:

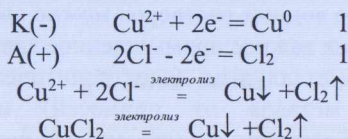
- присутствие воды в качестве растворителя,
- состав электролита,
- материал электродов,
- режим электролиза.

При электролизе водных растворов (особенно в случае гидроэлектрометаллургии и гальванотехники), надо руководствоваться электрохимическим рядом напряжений металлов: при прочих равных условиях ионы металла тем легче восстанавливаются на катоде и окисляются на аноде, чем менее активен металл, т.е. чем правее он расположен в электрохимическом ряду напряжений. Рассмотрим некоторые типичные случаи электролиза водных растворов электролитов.

1. Катионы неактивных металлов, стоящих в ряду напряжений после водорода, при электролизе полностью восстанавливаются на катоде. Рассмотрим электролиз водного раствора CuCl_2 на инертных электродах. В водном растворе соль диссоциирует на ионы:



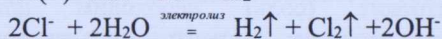
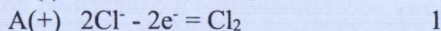
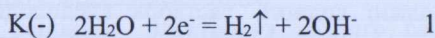
т.е. на катоде будут восстанавливаться ионы меди, а на аноде — окисляться хлорид-ионы; электрохимическое восстановление и окисление воды не происходит:



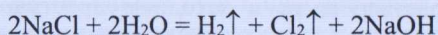
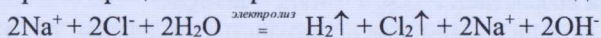
т.е. на катоде выделяется металлическая медь, а на аноде - газообразный хлор.

Если же в качестве анода использовать не инертный электрод, а активный (в данном случае медный), то в процессе электролиза анод будет растворяться и в виде ионов переходить в раствор. Хлор в этом случае выделяться не будет.

2. Катионы активных металлов, стоящих в ряду напряжений от лития до алюминия, не восстанавливаются на катоде; вместо них восстанавливаются молекулы воды и при этом выделяется водород, а в прикатодном пространстве создается щелочная среда. Например, при электролизе раствора NaCl на катоде катионы Na^+ не будут восстанавливаться, а будет происходить восстановление молекул воды, а на аноде - окисление хлорид ионов:

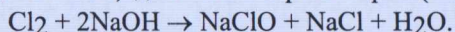


Суммарный процесс электролиза можно записать в виде:



т.е. на катоде выделяется водород и в прикатодном пространстве накапливаются гидроксид-ионы (создается щелочная среда); на аноде выделяется газообразный хлор.

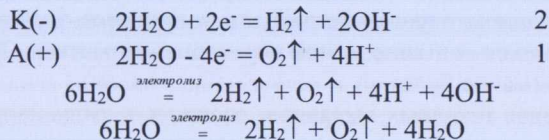
В отсутствие диафрагмы, разделяющей анодное и катодное пространства, образующийся на аноде хлор растворяется в электролите и, взаимодействуя с NaOH, дает гипохлорит натрия (NaClO):



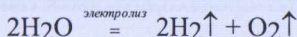
Гипохлорит натрия является прекрасным экологически чистым антисептиком; он используется в медицине, при дезинфекции помещений (особенно детских), посуды общего пользования, личной гигиены. Выпускаемые промышленностью электролизеры вполне доступны по цене (как самого электролизера, так и расходного материала - воды и поваренной соли), а гипохлорит натрия является грозным оружием даже против такой бациллы, как туберкулезная палочка.

3. Если в качестве электролита используется кислородсодержащая соль активного металла, например Na_2SO_4 , то и на катоде и на аноде происходит электрохимическое разложение воды с образованием

водорода и кислорода, а катодное и анодное пространства подщелачиваются и подкисляются, соответственно:

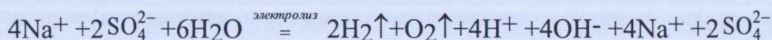


Если катодное и анодное пространства не разделены, то при наличии перемешивания растворов происходит взаимная нейтрализация ионов H^+ и OH^- . Исключая в обоих частях равенства по 4 молекулы воды в итоге получим:

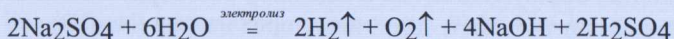


т.е. при электролизе водного раствора кислородсодержащей соли электрохимическому восстановлению и окислению подвергается только вода, а электролит (соль) необходим для обеспечения электропроводности раствора; концентрация электролита в процессе электролиза возрастает.

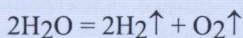
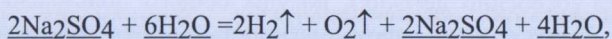
Если катодное и анодное пространства разделены, т.е. отсутствует перемешивание растворов, то в катодном пространстве происходит подщелачивание раствора, а в анодном - подкисление и суммарное уравнение реакции можно представить в виде:



или



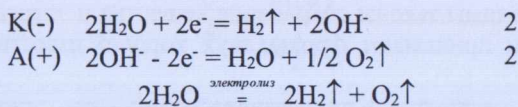
а в случае перемешивания (катодное и анодное пространства не разделены) происходит взаимная нейтрализация кислоты и щелочи:



Электролиз воды является одним из промышленных способов получения водорода. Электролитически можно разложить и чистую воду, но при этом будет затрачиваться большое количество электроэнергии, так как удельная электропроводность воды незначительна. Для снижения энергозатрат в воду добавляются

электропроводящие добавки - кислоты, щелочи или соли (не участвующие в реакциях на электродах).

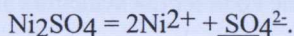
Разбавленный 16 - 18%-ный раствор NaOH является наиболее распространенным электролитом при электролизе воды. Протекающие при этом на катоде и аноде реакции, можно представить в следующем виде:



Здесь, как и в предыдущем примере, электролизу подвергается вода.

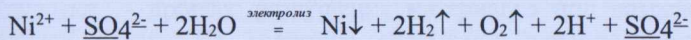
4. Катионы металлов средней активности, стоящие в ряду напряжений после алюминия до водорода, могут восстанавливаться на катоде одновременно с молекулами воды.

Рассмотрим, например, электролиз водного раствора сульфата никеля с инертным анодом. В водном растворе соль диссоциирует на ионы:

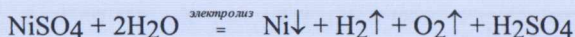


В этом случае на катоде будут одновременно происходить два процесса - восстановление катионов никеля и молекул воды; на аноде будет окисляться только вода. Общее уравнение электролиза условно можно записать в виде:

K(-)	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}\downarrow$	1
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	2
A(+)	$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	1
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Ni}\downarrow + 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$		



или



т.е. на катоде возможно одновременное выделение никеля и водорода, на аноде выделяется кислород, анодное пространство подкисляется. Для количественного расчета, однако, применить данное уравнение нельзя, так как неизвестно, какая часть из общего количества электричества затрачивается на восстановление ионов никеля, а в каком - на восстановление воды.

В зависимости от концентрации электролита, pH среды и режима электролиза можно, в случае необходимости, добиться преимущественного восстановления на катоде ионов металла.

Количественные характеристики электролиза

К электрохимическим процессам, протекающим на межфазных границах, применимы законы сохранения вещества и энергии. В случае электролиза они принимают форму двух хорошо известных законов Фарадея:

1) масса вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании постоянного электрического тока, пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества: $m(B) = \frac{M(\frac{1}{Z}, B)}{F} \cdot Q$, где $\frac{M(\frac{1}{Z}, B)}{F}$ - коэффициент пропорциональности, $Q = I \cdot t$;

2) при прохождении одинакового количества электричества через различные электролиты электрохимическим превращениям подвергнутся одинаковые количества вещества эквивалентов³:

$k = \frac{1}{F} \cdot M(\frac{1}{Z}, B)$, где $M(\frac{1}{Z}, B)$ - молярная масса эквивалентов вещества В. Мерой количества электричества является 1 Фарадей:

$$1F = q_e \cdot N_A = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96500 \text{ Кл/моль}.$$

При прохождении через электролит 96500 Кл на электродах окисляется или восстанавливается вещество, количество вещества эквивалентов которого равно 1 моль. Таким образом, если необходимо провести количественные расчёты с использованием законов Фарадея, можно воспользоваться следующими преобразованиями:

³ *Эквивалент* - реальная или условная частица элемента (В) или вещества (В), которая может быть каким-либо образом равноценна одному атому или иону водорода в реакциях обмена, замещения, присоединения или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Количество вещества эквивалентов ($n(\frac{1}{Z}, B)$) - это количество вещества системы, в которой структурными частицами являются эквиваленты: $n(\frac{1}{Z}, B) = \frac{n(B)}{f_3(B)}$, где $n(B)$ - количество вещества "В"; $f_3(B)$ - *фактор эквивалентности* - число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества «В» эквивалентна одному атому (иону) водорода или одному электрону: $f_3(B) = \frac{1}{Z(B)}$; $Z(B)$ - число эквивалентности, показывающее, какому числу атомов (ионов) водорода или электронов эквивалентна (равноценна) одна частица вещества или элемента.

$$n(\frac{1}{z}, B) = \frac{Q}{F} \quad \text{и} \quad n(\frac{1}{z}, B) = \frac{m(B)}{M(\frac{1}{z}, B)}$$

откуда, при равенстве левых частей уравнений, можно записать:

$$\frac{Q}{F} = \frac{m(B)}{M(\frac{1}{z}, B)}$$

Последнее уравнение объединяет 1-ый и 2-ой законы Фарадея и позволяет проводить необходимые вычисления, например:

$$m(B) = \frac{QM(\frac{1}{z}, B)}{F} \quad \text{или} \quad m(B) = \frac{ItM(\frac{1}{z}, B)}{F}.$$

Если выделившееся на электроде вещество газообразное, то вместо $m(B)$ и $M(1/z, B)$ запишем $v(B)$ и $V(1/z, B)$, соответственно, и тогда получим:

$$v(B) = \frac{ItV(\frac{1}{z}, B)}{F}.$$

Таким образом, зная массу или объем одного из выделившихся на электроде веществ, можно рассчитать массу или объем второго продукта электролиза, а также вещества, подвергнутого электролизу.

§8. Коррозия металлов

Коррозия - процесс разрушения материалов под воздействием окружающей среды. На коррозию оказывают влияние природные условия, промышленные газы, вода, электролиты и т.д. Коррозии подвергаются разные материалы, в том числе бетоны, стекла и пластмассы, однако самой разорительной для народного хозяйства является коррозия металлов, прежде всего технического железа (ржавление). В мировом масштабе потери от коррозии составляют миллионы тонн железа в год.

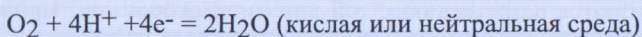
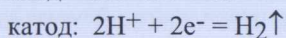
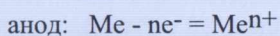
Металлические материалы (металлы и сплавы), приходя в соприкосновение с окружающей средой (газообразной или жидкой), подвергаются разрушению с той или иной скоростью. Причиной этого

разрушения является окисление металлов в результате химического взаимодействия с веществами, находящимися в окружающей среде.

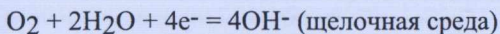
К важнейшим случаям коррозии относятся коррозия в газах (газовая коррозия) и коррозия в растворах электролитов (электрохимическая коррозия). Коррозия в газах происходит при повышенных температурах, когда конденсация влаги на поверхности металла невозможна. Газовой коррозии подвергается аппаратура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин и т.п. Газовую коррозию претерпевает также металл, подвергаемый термической обработке. В результате газовой коррозии на поверхности металла образуются соответствующие соединения: оксиды, сульфиды и т.д.

Для изготовления аппаратуры, подвергающейся действию коррозионно-активных газов, применяют жаростойкие сплавы. Для придания жаростойкости стали и чугуна в их состав вводят хром, кремний, алюминий; применяются также сплавы на основе никеля и кобальта. Защита от газовой коррозии осуществляется, кроме того, насыщением в горячем состоянии поверхности изделия некоторыми металлами, обладающими защитным действием. К таким металлам принадлежат алюминий и хром. Защитное действие этих металлов обусловлено образованием на их поверхности весьма тонкой, но прочной оксидной пленки.

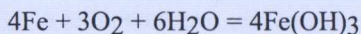
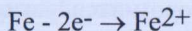
К электрохимической коррозии относятся все случаи коррозии в водных растворах. Электрохимической коррозии подвергаются, например, подводные части судов, паровые котлы, проложенные в земле трубопроводы. Коррозия металла, находящегося во влажной атмосфере, также представляет собой электрохимическую коррозию. Металлы и сплавы всегда содержат различные примеси, а тонкая пленка воды на поверхности, растворив кислород, углекислый газ и другие газы становится электролитом. Между металлом и его примесями образуется множество местных (локальных) гальванических элементов, при работе которых и происходит разрушение металла: электроны от более активного металла переходят к менее активному металлу, у поверхности менее активного металла восстанавливаются либо ионы водорода, либо молекулы кислорода, а более активный металл разрушается:



или



В результате электрохимической коррозии окисление металла может приводить как к образованию нерастворимых продуктов (ржавчина, соль, оксид), так и к переходу металла в раствор в виде ионов, например, в случае железа:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ - ржавчина; поскольку ржавчина имеет неопределенный состав, то ее обычно изображают в виде $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (рис.7.4).

Для предупреждения электрохимической коррозии и защиты от нее применяются разнообразные методы. К важнейшим из них относятся следующие:

1. *Применение химически стойких сплавов* (например нержавеющие стали, в состав которых входит до 20% никеля и хрома).
2. *Защита поверхности металла покрытиями.* В качестве металлических покрытий обычно применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные оксидные пленки: хром, никель, цинк, кадмий, алюминий, олово и др.

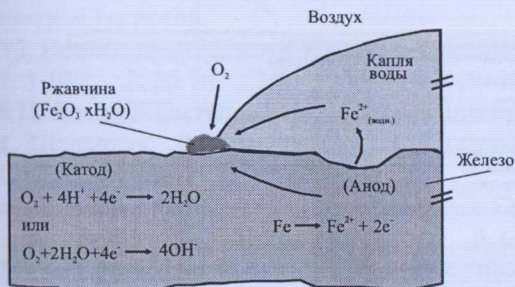


Рис.7.4 Коррозия железа при контакте с водой.

К неметаллическим относятся покрытия лаками, красками, эмалями, смолами. Для длительной защиты от атмосферной коррозии металлических сооружений, деталей машин, приборов чаще применяют лакокрасочные покрытия.

Используются также покрытия, создаваемые химической или электрохимической обработкой металла и представляющие собой, в основном, защитные оксидные или солевые пленки. Например: оксидирование алюминия (создание на его поверхности стойких оксидных пленок), фосфатирование стальных изделий (создание защитных пленок, состоящих из фосфатов).

3. *Обработка коррозионной среды.* Этот метод обработки внешней среды пригоден для случаев, когда защищаемое изделие эксплуатируется в ограниченном объеме жидкости. Он заключается в удалении из раствора, в котором эксплуатируется защищаемая деталь, растворенного кислорода (деаэрация) или в добавлении к этому раствору ингибиторов (веществ, замедляющих коррозию).

4. *Электрохимические методы.* К ним относятся катодная защита и метод протекторов.

При катодной защите защищаемая деталь присоединяется к отрицательному полюсу источника электрической энергии и становится катодом. В качестве анода берутся куски железа. При надлежащей силе тока в цепи на защищаемом изделии происходит восстановление окислителя, процесс же окисления претерпевает вещество анода.

Метод протекторов осуществляется присоединением к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из более активного металла-протектора. В качестве металла-протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния (рис. 7.5).

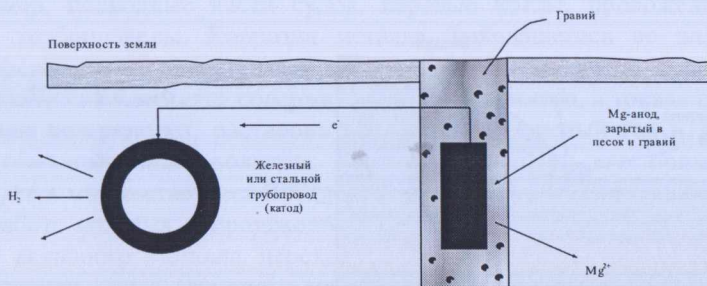


Рис.7.5. Схема протекторной защиты подземного трубопровода от коррозии.

Тесты для самоконтроля

I. Электролитами являются:

1. Глицерин;
2. Уксусная кислота;
3. Этиловый спирт;

4. Хлорид калия; 5. Крахмал; 6. Ацетат аммония.

II. Утверждения, являющиеся ошибочными:

1. Электролитическая диссоциация происходит под действием электрического тока;
2. Практически все соли являются сильными электролитами;
3. Степень диссоциации сильных электролитов в растворах любых концентраций равняется единице;
4. Чем выше степень диссоциации, тем лучше вещество растворимо в воде;
5. Процесс диссоциации всегда обратим;
6. Практически нерастворимые соли всегда являются слабыми электролитами;
7. Хорошо растворимые вещества – всегда сильные электролиты.

III. Какие вещества относятся к сильным электролитам:

1. BaCl_2 ; 2. H_2S ; 3. CH_3COOH ; 4. Na_2SO_4 ; 5. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 6. NaOH ;
7. HI .

IV. При диссоциации по первой ступени H_3PO_4 образуются ионы:

1. H^+ и H_2PO_4^- ; 2. H^+ и PO_4^{3-} ; 3. H^+ и HPO_4^{2-} ; 4. PO_4^{3-} и OH^- ; 5. H_2PO_4^- и OH^- .

V. Сокращенному ионному уравнению $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ соответствуют реакции:

1. Карбоната кальция с уксусной кислотой;
2. Карбоната калия с соляной кислотой;
3. Карбоната аммония с уксусной кислотой;
4. Гидрокарбоната натрия с разбавленной серной кислотой;
5. Карбоната натрия с разбавленной азотной кислотой.

VI. Ионное произведение воды при температуре 25°C равно:

1. $1 \cdot 10^{-14}$; 2. $55 \cdot 10^{-14}$; 3. $1 \cdot 10^{-14}$; 4. $0,29 \cdot 10^{-14}$; 5. $1,8 \cdot 10^{-16}$.

VII. Если pH раствора равен 4, то реакция среды:

1. Щелочная; 2. Нейтральная; 3. Сильнокислая; 4. Слабокислая; 5. Слабощелочная.

VIII. Значение pH раствора, содержащего $\text{C}(\text{H}^+) = 10^{-12}$ моль/дм³:

1. 1; 2. 13; 3. 12; 4. -12; 5. 6; 6. 3.

IX. Укажите вещества, образующие при диссоциации в качестве анионов только гидроксид-ионы:

1. Кислоты; 2. Оксиды; 3. Амфотерные гидроксиды; 4. Основания; 5. Соли.

X. В водном растворе КОН с плотностью 1 г/см^3 массовая доля КОН равна 0,56%. Значение pH этого раствора равно: 1. 1; 2. 2; 3. 13; 4. 12; 5. 4; 6. 7; 7. 8.

XI. Платиновый электрод:

1. Растворимый; 2. Инертный; 3. Расходуется в процессе электролиза;
4. Не расходуется в процессе электролиза.

XII. При концентрации ионов меди, равной $0,1 \text{ моль/дм}^3$, электродный потенциал системы $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ равен: 0,80 В; 2. 0,74 В; 3. 0,62 В;

4. 0,31 В. **XIII.** Ионы Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ выделяются из раствора в следующем порядке:

1. Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ;
2. Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ ;
3. Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ ;
4. Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} .

XIV. При электролизе раствора сульфата цинка с инертными электродами на аноде выделяется:

1. Цинк; 2. Кислород; 3. Водород; 4. Сера; 5. Оксид серы (IV).

XV. Из перечисленных факторов ускоряют коррозию железа:

1. Контакт с алюминием; 2. Контакт с кислотой; 3. Контакт с магнием;
4. Контакт с оловом; 5. Повышение температуры; 6. Понижение температуры;
7. Введение в состав железа 12% хрома.

Глава 8. Простые вещества

§1. Общая характеристика металлов

В зависимости от типа химической связи между атомами и по химической природе простые вещества делятся на металлы, неметаллы и полуметаллы. Резкой границы между металлами и неметаллами не существует. Атомы одного и того же химического элемента могут образовывать несколько разных типов простых веществ - аллотропных модификаций, причем одна из них может быть металлом (β -олово), а другая - неметаллом (α - олово). Простые вещества - металлы и неметаллы - отличаются между собой (табл. 8.1) по физическим и химическим свойствам, а также по характеру и свойствам образуемых ими соединений (оксидов, гидроксидов, гидридов, галогенидов и др.):

Таблица 8.1

Простые вещества	
Металлы	Неметаллы
Хорошо отражают электромагнитные волны (блеск, непрозрачность)	Не имеют блеска
Ковкие, пластичные в твердом состоянии	Хрупкие в кристаллическом состоянии, имеют различную твердость.
Хорошо проводят электричество и тепло	Не проводят (или плохо проводят) тепло и электричество.
Образуют оксиды, которые являются ионными кристаллами; растворимые в воде оксиды образуют щелочные растворы.	Образуют оксиды, большинство из которых являются ковалентными соединениями; растворимые в воде оксиды образуют кислые растворы.
В водных растворах существуют главным образом в виде катионов.	В водных растворах существуют главным образом в виде бескислородных и кислородсодержащих - анионов.

Большинство (3/4) всех химических элементов образуют простые вещества металлы. Положение этих элементов в таблице Д.И.Менделеева можно определить, если провести диагональ от бериллия к астату. Все элементы главных подгрупп, находящиеся под диагональю, образуют простые вещества металлы, а над диагональю - неметаллы. Все элементы побочных подгрупп образуют простые

вещества металлы. К элементам, образующим простые вещества металлы, относятся *s*-элементы I и II групп, все *d*- и *f*-элементы, а также *p*-элементы главных подгрупп: Al, Ga, In, Tl (III), Ge, Sn, Pb (IV), Sb, Bi (V) и Po (VI). Остальные *p*-элементы таблицы Д.И.Менделеева образуют простые вещества неметаллы. Все периоды, за исключением первого, начинают элементы, образующие простые вещества металлы; их атомы, по сравнению с атомами неметаллов, имеют малые заряды ядер, большие радиусы, низкую энергию ионизации и низкие значения относительной электроотрицательности; атомы металлов легко «отдают» электроны, т.е. являются восстановителями.

По периоду слева направо происходит увеличение заряда ядер атомов, уменьшение их радиусов, увеличение энергии ионизации и электроотрицательности, ослабление металлических свойств простых веществ, образованных атомами этих элементов.

В ряду *d*- и *f*-элементов по периоду радиус и энергия ионизации изменяются незначительно; ослабление металлических свойств простых веществ происходит очень медленно.

В главных подгруппах сверху вниз происходит возрастание радиуса атома, уменьшение электроотрицательности и энергии ионизации, усиление металлических свойств простых веществ.

В группах *d*-элементов радиус, в целом, возрастает, но при переходе от элементов V периода к элементам VI или VII периодов он практически не изменяется, а иногда даже уменьшается, вследствие чего к концу группы металлические свойства простых веществ ослабевают.

У элементов, образующих простые вещества металлы, число валентных электронов на внешнем слое, как правило, невелико (1-3 электрона) по сравнению с общим числом внешних орбиталей и, к тому же, валентные электроны слабо удерживаются в атоме, так как характеризуются небольшими значениями энергии ионизации. Поэтому все металлы обладают одинаковым типом химической связи, которая получила название *металлическая*.

В обычных условиях металлы являются кристаллическими веществами (за исключением ртути), они обладают рядом характерных общих свойств, но по некоторым физическим свойствам (плотность, твердость, температура плавления и кипения) значительно отличаются друг от друга. По отдельным физическим свойствам металлы подразделяются на твердые, мягкие, легкие и тяжелые; по распространенности в природе - на общие и редкие; по устойчивости к коррозии - на благородные и неблагородные.

В химическом отношении все металлы характеризуются сравнительной легкостью «отдачи» валентных электронов и, как следствие этого, способностью образовывать положительно заряженные ионы и проявлять в своих соединениях положительную степень окисления; металлы в свободном состоянии являются восстановителями. Способность металлов образовывать катионы, взаимодействовать с водой, а также с растворами кислот, оснований, солей можно определить на основании ряда напряжений. Самыми активными являются щелочные металлы. Оксиды, гидроксиды и гидриды активных металлов I-ой и II-ой групп являются соединениями основного характера. Соединения металлов, образованных элементами III, IV и V-ой групп (Al, Sn, Pb, Sb) обладают амфотерными свойствами. Оксиды *d*-элементов в низких степенях окисления являются основными (CrO), в промежуточных степенях окисления - амфотерными (Cr_2O_3), а в высоких степенях окисления - кислотными (CrO_3); такой же характер проявляют и соответствующие им гидратные соединения.

§2. Общая характеристика неметаллов

Простые вещества - неметаллы по свойствам существенно отличаются от металлов, но резкой границы между ними не существует; элементы Be, Al, Ge, As, Sb образуют вещества, обладающие полуметаллическими свойствами.

Физические и химические свойства неметаллов определяются особенностями строения образующих их атомов. Атомы неметаллов, по сравнению с атомами металлов соответствующего периода, имеют более высокие заряды ядер и значительно меньшие радиусы, а отсюда и более высокие значения энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности.

В подгруппах *p*-элементов при перемещении сверху вниз с возрастанием порядкового номера элемента увеличиваются размеры атомов (за счет увеличения числа электронных слоев), уменьшаются энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность, а, следовательно, ослабевают неметаллические свойства простых веществ.

В периодах слева направо по мере увеличения заряда ядра происходит уменьшение радиуса атома, увеличение энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности, что проявляется в усилении неметаллических свойств простых веществ.

Сопоставление индивидуальных характеристик атомов металлов и неметаллов показывает, что для большинства неметаллов более

характерен «прием» электронов, то есть они являются окислителями. С другой стороны, встречаясь с более электроотрицательными атомами, они могут и «отдавать» электроны.

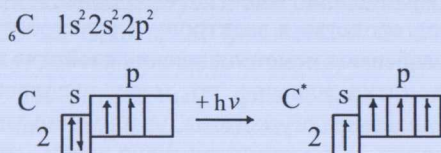
В периодах восстановительная способность веществ убывает, окислительная возрастает. Наиболее сильными окислителями являются фтор, кислород, хлор.

В подгруппах сверху вниз ослабевают окислительные свойства и усиливаются восстановительные.

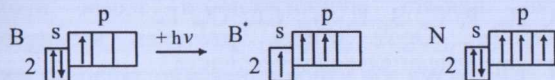
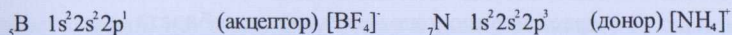
Поскольку в атомах неметаллов идет заполнение p-подуровня от p^1 до p^6 , валентными являются s и p-электроны внешнего энергетического уровня, их сумма соответствует номеру группы, в которой расположен элемент, и высшей положительной степени окисления атома. Атомы неметаллов имеют широкий спектр степеней окисления. Они могут проявлять отрицательные степени окисления, так как обладают высокой электроотрицательностью. Минимальная положительная степень окисления, как правило, равна числу неспаренных электронов в невозбужденном атоме. В значениях степеней окисления у p-элементов проявляется «правило четности», то есть для элементов нечетных групп периодической системы характерны нечетные, а для элементов четных групп - четные степени окисления. Например, для атомов S и Cl:



Максимальная валентность атомов определяется числом валентных орбиталей, поэтому для атомов элементов II-го периода она равна 4. Например, у атома углерода возможно образование четырёх химических связей по обменному механизму:



У атомов бора и азота четвертые связи могут образовываться по донорно-акцепторному механизму:



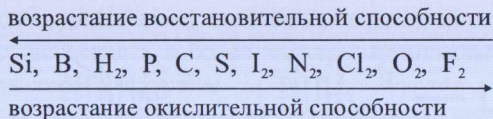
У р-элементов III-го периода валентными являются s-, p- и d-орбитали внешнего энергетического уровня, поэтому теоретически их максимальная валентность будет равна 9. Сейчас известны соединения брома и йода с валентностью равной 7. В соответствие с многообразием степеней окисления и валентностей неметаллы, образуют очень много соединений.

Атомы неметаллов образуют простые вещества, соединяясь в молекулы попарно (H_2 , N_2 , F_2 , O_2) или с большим числом атомов (O_3 , P_4 , S_8). При стандартных условиях водород, азот, кислород, фтор, хлор и благородные газы существуют в газообразном состоянии, бром - жидкость, остальные неметаллы - твердые вещества. При низких температурах и повышенном давлении все неметаллы могут быть получены в кристаллическом состоянии. Тип кристаллической решетки, а также характер связи между атомами, определяют физические свойства неметаллов. Вещества с немолекулярным строением в конденсированном состоянии имеют атомные кристаллические решетки. У бора, кремния, углерода, германия, олова (одна из модификаций) в узлах решетки находятся атомы, связанные между собой прочной ковалентной связью. Эти вещества обладают большой твердостью, очень высокими температурами кипения и плавления, плохой электропроводностью.

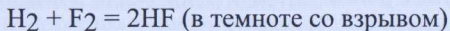
У благородных газов в кристаллическом состоянии атомы соединены посредством непрочных дисперсионных сил, для них характерны низкие температуры кипения и плавления, это очень мягкие и неэлектропроводящие вещества.

Существует группа веществ с молекулярным строением в конденсированном (жидком и твердом) состоянии, для которых характерны молекулярные кристаллические решетки (F_2 , O_2 , H_2 , Br_2 , N_2 , I_2 , S_8). Между молекулами действуют непрочные дисперсионные взаимодействия. Эти кристаллы мягкие, не проводят электричество и тепло. При стандартных условиях это газы, жидкости или твердые вещества с низкими температурами кипения и плавления.

Химическая активность неметаллов очень разнообразна. Они могут взаимодействовать с металлами, водородом и между собой. Изменение окислительно-восстановительных свойств можно представить следующей схемой:



Энергичнее всего с другими простыми веществами взаимодействует фтор:

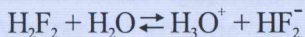
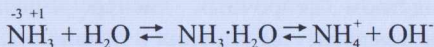
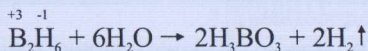


Фтор - самый активный неметалл; для него не характерны восстановительные свойства. Кислород в соединениях с фтором проявляет положительную степень окисления:



OF₂ - фторид кислорода (II)

Все остальные неметаллы проявляют окислительные и восстановительные свойства. Водородные соединения неметаллов сходны по строению молекул, по типам химических связей и кристаллических решеток, по физическим свойствам. Их химические свойства резко отличаются в зависимости от степени полярности ковалентной связи в молекулах и степени окисления атома водорода. Во втором периоде свойства водородных соединений закономерно изменяются от кислотного гидрида B₂H₆ через нейтральное соединение CH₄ к основному NH₃, амфотерному H₂O и кислотному H₂F₂.



В подгруппах сверху вниз ослабевает прочность и основной характер водородных соединений неметаллов, усиливается их кислотный характер и восстановительные свойства.

Неметаллы образуют с кислородом ковалентные соединения, которые в твердом состоянии имеют молекулярную (CO₂) или атомную (SiO₂) кристаллическую решетку. При этом можно выделить некоторые закономерности: а) ряд оксидов, где неметаллы находятся в низкой степени окисления, являются несолеобразующими. Их очень мало: NO, NO₂, ClO₂; они не образуют кислот и оснований в степени окисления,

соответствующей центральному атому в данном оксиде; б) оксиды, где неметалл имеет промежуточную степень окисления, являются амфотерными, например: As_2O_3 , Sb_2O_3 ; в) оксиды неметаллов в высших степенях окисления почти все кислотные. Кислотный характер оксидов возрастает по периоду и ослабевает по группе.

Сила высших кислородсодержащих кислот возрастает в периодах слева направо, а в группах уменьшается сверху вниз. Окислительная способность кислот зависит от степени окисления центрального атома. Кислоты, где атом элемента имеет промежуточную степень окисления, проявляют окислительно-восстановительную двойственность в зависимости от партнера по реакции (HNO_2 , H_2SO_3); если же атом элемента имеет высшую степень окисления, то кислоты являются окислителями (H_2SO_4 концентрированная, HNO_3 в любой концентрации, HClO_4).

Таким образом, неметаллы образуют многообразные соединения, в которых проявляются общие закономерности в соответствии с периодическим законом.

Тесты для самоконтроля

I. Из перечисленных элементов образуют в виде простых веществ металлы:

1. Цинк (Zn);
2. Хлор (Cl);
3. Свинец (Pb);
4. Водород (H);
5. Фосфор (P);
6. Хром (Cr);
7. Селен (Se).

II. Конфигурация внешнего электронного уровня атомов элементов VA группы:

1. ns^2np^2 ;
2. ns^2np^3 ;
3. ns^2np^5 ;
4. ns^2np^1 ;
5. $(n-1)d^3ns^2$.

III. Тип химической связи в металлах:

1. Ковалентная неполярная;
2. Ионная;
3. Металлическая;
4. Ковалентная полярная;
5. Ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму.

IV. Характерные степени окисления атома хлора:

1. +2;
2. -1;
3. +6;
4. +5;
5. -2;
6. +7;
7. +1.

V. Электронная формула атома железа:

1. $1s^22s^22p^63s^2$;
2. $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$;
3. $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$;
4. $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$;
5. $1s^22s^22p^63s^23p^63d^4s^2$;
6. $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$.

Глава 9. Органические вещества

§1. Основы теории химического строения органических соединений

Органическими соединениями называют вещества, в составе которых входит элемент углерод. Углерод занимает особое место в природе по многообразию соединений, которых известно более 17 миллионов, в то время как число неорганических соединений составляет около семи сотен тысяч. Иначе органическую химию определяют как химию углеводов и их производных.

Одной из причин большого разнообразия органических соединений является своеобразие их строения, что проявляется в образовании между атомами углерода ковалентных связей и цепей, различных по виду и длине. Благодаря этому образуются макромолекулы, высокомолекулярные соединения, полимеры и др. При этом число связанных атомов углерода в них может достигать десятков тысяч, а конфигурация углеродных цепей может быть линейной, разветвленной или циклической.

Проявление углеродом этих свойств связано с несколькими причинами. Подтверждено, что энергии связей C—C и C—O сопоставимы. Углерод обладает способностью к образованию трех видов гибридизации электронных орбиталей: четыре sp^3 гибридные орбитали, их ориентация в пространстве тетраэдрическая и соответствует простым ковалентным связям; три гибридные sp^2 -орбитали, расположенные в одной плоскости, в комбинации с негибридной орбиталью формируют двойные кратные связи ($-C=C-$); также с помощью sp -гибридных орбиталей линейной ориентации и негибридных орбиталей между углеродными атомами возникают тройные кратные связи ($-C\equiv C-$). При этом такие виды связей углеродные атомы образуют не только друг с другом, но и с другими элементами. Таким образом, современная теория строения вещества объясняет не только значительное число органических соединений, но и влияние их химического строения на свойства.

Она также в полной мере подтверждает основы теории химического строения, разработанной великим русским ученым А.М. Бутлеровым и доложенной им под названием “О теории химического строения” на международном съезде естествоиспытателей в 1861 г.

Им открыт закон зависимости свойств веществ от их химического строения, согласно которому химическая природа молекул вещества определяется природой элементарных частей, их количеством и строением. Эта теория является учением о взаимной связи,

расположении и влиянии атомов в молекулах органических соединений. Ее основные положения:

- в органических молекулах атомы соединяются друг с другом в определенном порядке согласно их валентности, что обуславливает строение молекул;

- свойства органических соединений зависят от природы и числа входящих в их состав атомов, а также от химического строения молекул;

- каждой химической формуле отвечает определенное число возможных структур изомеров;

- каждое органическое соединение имеет одну формулу и обладает определенными свойствами;

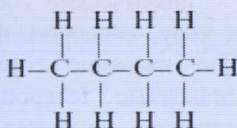
- в молекулах существует взаимное влияние атомов друг на друга.

Теория химического строения стала важным инструментом исследования, так как дала возможность прогнозировать наличие новых соединений и синтезировать их. Сам автор этой теории подтвердил ее положения практически, получив ряд новых органических веществ. Он открыл реакцию образования изобутилена, что послужило началом химии высокомолекулярных соединений. С появлением структурной химии резко возросла роль органического синтеза. В настоящее время основой развития структурной химии являются квантово-механические объяснения химической связи, строения молекул и кристаллов, развитие техники проведения исследований строения веществ, их свойств во взаимосвязи со структурной и реакционной способностью и разработка методов синтеза новых видов соединений.

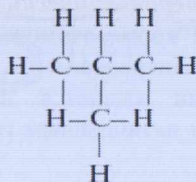
§2. Классы органических соединений

Согласно теории строения органические соединения подразделяют на два ряда – ациклические и циклические.

1. *Ациклические соединения* (алканы, алкены) содержат открытую, незамкнутую углеродную цепь – прямую или разветвленную:



нормальный бутан

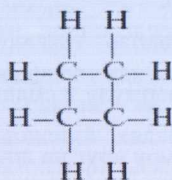


изобутан (метилпропан)

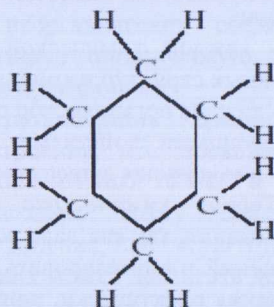
Такие соединения называются также соединениями алифатического (или жирного) ряда.

Циклические соединения известны в виде трех групп циклоалканов:

2. а) **Алициклические соединения** – соединения, имеющие в молекулах замкнутые (циклические) углеродные цепи:

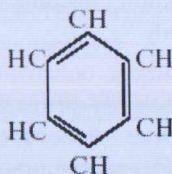


циклобутан



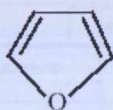
циклогексан

б) **Ароматические соединения**, в молекулах которых имеется скелет бензола – шестичленного цикла с чередованием простых и двойных связей (арены):

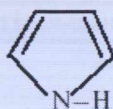


бензол

в) **Гетероциклические соединения** – циклические соединения, содержащие кроме атомов углерода азот, серу, кислород, фосфор и некоторые микроэлементы, которые носят название гетероатомы. Устойчивыми являются пяти- и шестичленные гетероциклы. К простейшим пятичленным гетероциклам относятся, например, фуран и пиррол:



фуран



пиррол



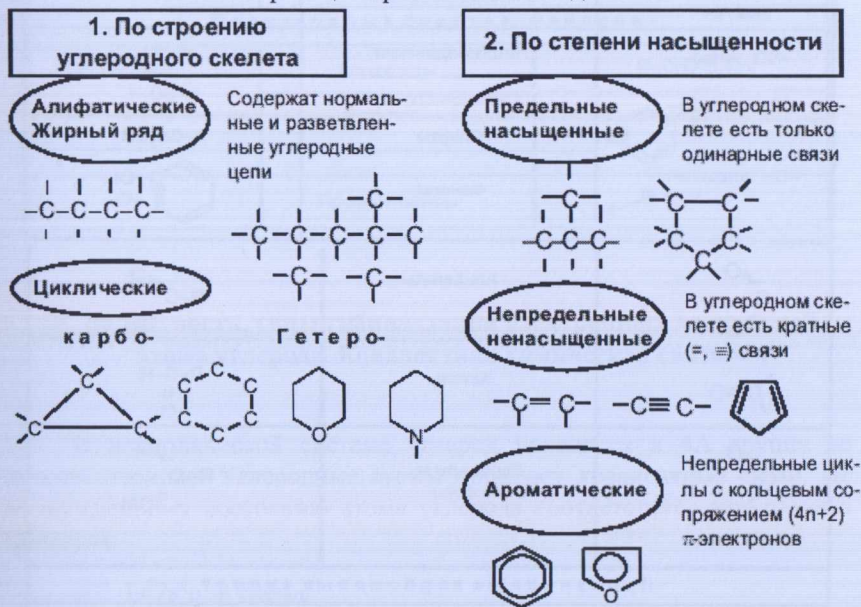
пиридин

В каждом ряду органические вещества распределены по классам – углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, эфиры и т. д. в соответствии со свойствами функциональных групп их молекул.

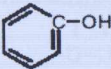
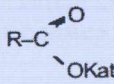
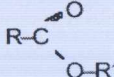
Существует также классификация по степени насыщенности и по функциональным группам. В обобщенном виде классификация всего многообразия органических соединений представлена в табл. 9.1 (по Р. Согомоновой).

Таблица 9.1.

Классификация органических соединений



3. По функциональным группам

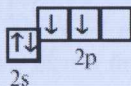
Функциональная группа	Класс	Формула
Углеводороды		
—	Алканы	$R-CH_2-CH_2-R$
=	Алкены	$R-CH=CH-R$
≡	Алкины	$R-C \equiv C-R$
(=, =)	Алкадиены	$CH_2=CH-CH=CH_2$
	Цикло-алканы	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \\ H_2C-CH_2 \end{array}$
	Арены	
Производные углеводородов		
-Г (-Cl, -Br, -I, -F) галоген	Галогенозамещенные	$R-G$
-NO ₂ нитро-	Нитросоединения	$R-NO_2$
-SO ₃ H сульфо-	Сульфокислоты	$R-SO_3H$
-OH гидроксигруппа	Спирты	$R-CH_2OH$
	Фенолы	
 карбонил	Альдегиды	
	Кетоны	
 Карбоксил	Карбоновые кислоты	
Производные карбоновых кислот		
	Соли	
	Сложные эфиры	

$\begin{array}{c} \text{—C—O—C—} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Ангидриды	
$\begin{array}{c} \text{—C—O} \\ \\ \text{—Г (Cl, Br)} \end{array}$	Галоген-ангидриды	
$\text{—C}\equiv\text{N}$	Нитрилы	R—CN
Производные аммиака (NH_3)		
$\begin{array}{c} \text{—NH}_2 \\ \text{амино} \end{array}$	Первичные амины	R—NH_2
—NH—	Вторичные амины	R—NH—R
$\begin{array}{c} \text{—N—} \\ \end{array}$	Третичные амины	$\begin{array}{c} \text{R—N—R} \\ \\ \text{R} \end{array}$
Производные спиртов, фенолов		
—OM (металл)	Алколяты	$\text{R—CH}_2\text{—ONa}$
	Феноляты	
—O—	Простые эфиры	R—O—R

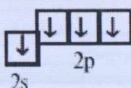
§3. Валентность, типы гибридизации электронных подуровней атома углерода. Ковалентная химическая связь

В периодической системе углерод находится в 4А группе во втором периоде. Углеродные атомы образуют ковалентные связи. Не возбужденному состоянию атома углерода соответствует электронная формула:

${}_6\text{C}^0 \ 1s^2 2s^2 p^2$ и схема:



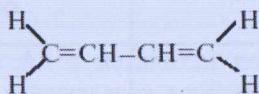
В стационарном состоянии валентность углерода равна двум. При переходе в возбужденное состояние (C^*) вследствие поглощения энергии происходит распаривание $2s$ -электронов и переход одного из них на свободную орбиталь $2p$ подуровня, при этом валентность атома C становится равной 4-м: ${}^6C^* 1s^2 2s^1 p^3$ и схема:



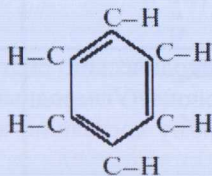
Типы гибридизации атома углерода обозначают в виде sp^3 , sp^2 и sp в зависимости от числа участвующих в этом процессе электронов.

В молекулах разного типа σ -связи располагаются под углами $109^\circ 28'$ (пространственная тетраэдрическая структура), 120° (плоскостная структура) и 180° (линейная структура). Не участвующие в образовании гибридных связей облака перпендикулярны плоскости и друг другу. Необходимым условием образования связи является перекрывание электронных облаков, которое отвечает максимальному их перекрыванию. При возникновении σ -связи оно происходит по прямой, соединяющей оба атома углерода. Если же перекрывание происходит в плоскости, перпендикулярной σ -связи, то образуется π -связь, менее прочная, чем σ -связь из-за менее полного перекрывания облаков, поэтому π -связи легче разрываются при реакциях присоединения.

Если в молекуле имеются две или более чередующихся двойных связей, то их называют *сопряженными*, как это имеет место в молекулах бутадиена и бензола:



бутадиен



бензол

Все σ -связи бутадиена лежат в одной плоскости, а π -связи в плоскости, перпендикулярной к ней, что составляет одну сопряженную систему с участием всех четырех атомов углерода. Эффекты сопряжения возникают благодаря значительной подвижности π -электронов по сравнению с σ .

В молекуле бензола все атомы углерода расположены в вершинах правильного шестиугольника и связаны друг с другом и с атомами водорода σ -связями. Расположенные перпендикулярно к ним облака π -электронов направлены параллельно друг другу и представляют собой единое молекулярное облако. Таким образом, все атомы углерода в бензольном кольце равнозначны, что обуславливает большую устойчивость его молекулы.

В молекулах с двойными связями электроны, образующие π -связь, смещены в сторону более электроотрицательного атома >C=O , что поляризует их по схеме:



Последнее определяет во многом характер различных реакций.

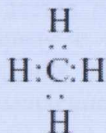
§4. Органические соединения, их применение.

Нефть и продукты ее переработки

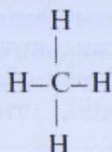
Из огромного количества разнообразных видов органических соединений мы выбрали наиболее распространенные и важные. Поэтому ограничимся следующими представителями отдельных классов соединений.

Предельные, или насыщенные, углеводороды состоят из молекул, в которых атомы углерода связаны простой σ -связью. Если в молекулах углеводородов есть кратные связи – двойные и тройные, то их называют непредельными углеводородами. Вторым элементом в них является водород.

Предельные, или насыщенные, углеводороды имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и образует гомологический ряд *метановых углеводородов*. Строение метана CH_4 можно изобразить в виде электронной формулы



Электроны, окружающие атом углерода, образуют октет (4 пары), или 4 ковалентные химические связи:



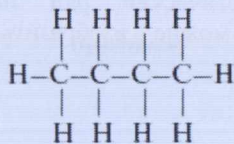
Гомологический ряд метана состоит из этана, пропана, бутана и пр. Гомологи этого ряда отличаются друг от друга на группу $-\text{CH}_2-$. Гомологические ряды объединяют соединения с общими химическими свойствами и сходным химическим строением.

Другие классы органических соединений можно считать производными углеводородов, образованных замещением в их молекулах атомов водорода другими атомами или группами атомов с характерной для них реакционной способностью.

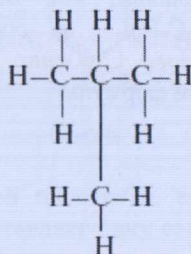
Эти группы в реакциях подвержены изменениям, остальная же часть молекулы – *радикал*, целиком переходит в другое соединение. Первые из них называются функциональными группами, они определяют химический характер молекул и определенный класс соединений.

К весьма часто встречающимся радикалам можно отнести CH_3- (метил), $\text{CH}_2<$ (метилен), CH_3-CH_2- (этил), $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (н - пропил), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ (изопропил) и пр. Общая формула одновалентных радикалов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, обозначаются в общем виде R.

В молекулах метана, этана и пропана имеется единственный порядок соединения атомов. Если в молекуле более трех атомов углерода, то порядок соединения их может быть различен. Так, для бутана C_4H_{10} возможны 2 структуры:



н-бутан ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$)



изобутан ($\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$)

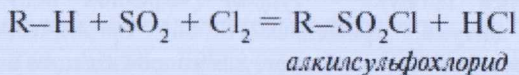
Структурная формула – изображение химических связей между атомами в молекуле с учетом их валентности.

Соединения с прямой цепью называют *нормальными* (н-), а с разветвленной – *изосоединениями* (изо-). Эти соединения называют *изомерами*, их химические и физические свойства отличаются. У радикалов также имеются изомеры, на что уже было указано выше.

Химические свойства предельных углеводородов определяются наличием в них прочных ковалентных σ -связей и их насыщенностью атомами водорода. Это определяет инертность, так как они не взаимодействуют с активными металлами, окислителями, электролитами. Для них характерны реакции замещения водорода и разрыва молекулы (связей C–H и C–C).

Получение алканов в основном осуществляют, используя природные источники – нефть, газ, уголь, торф и др., а также синтетическим способом.

Примером реакций замещения являются процессы галогенирования, сульфирования, нитрования, сульфохлорирования и др. Последние весьма важны для практики, позволяя получать полупродукты для производства поверхностно-активных веществ (ПАВ). Реакция сульфохлорирования такова:



Хлоропроизводные алканов широко применяются в строительстве. Это их представители, содержащие 15 и более атомов углерода, употребляемые в производстве труб, шлангов, пленок, покрытий для полов и т. д. Их применяют также для получения термо- и водостойких красок. Жидкие хлоралканы используют в качестве смазок.

Реакции разрыва молекул за счет отщепления атомов водорода приводят к получению непредельных углеводородов при участии катализаторов (этилен, пропилен и др.), а также при разрыве связей C–C в процессе крекинга нефти образуются низкокипящие нефтяные продукты (бензин). Нефть является одним из основных природных источников углеводородов наряду с природным газом. По запасам нефти и газа Российская Федерация занимает одно из ведущих мест в мире. Значение нефти в промышленности, энергетике, на транспорте очень велико. Это не только сырье для производства бензина, керосина и других видов моторного топлива, но и для получения органических продуктов – высокомолекулярных соединений, пластмасс, ПАВ и ряда

других. О приоритете нефти как химического сырья писал и говорил еще Д. И. Менделеев. Нефть является многокомпонентной системой, состоящей из предельных, циклических и ароматических углеводородов жидкого и незначительного по содержанию твердого вида. В зависимости от состава природные нефти подразделяются на метановые, нафтеновые и ароматические. Примесями сырой нефти являются сера и ее производные (тиолы, сульфиды), вода, содержащая соли кальция и магния, газы (углеводороды). Процесс переработки нефти начинается с обессоливания, первичной очистки и последующего фракционирования методом прямой перегонки. При этом нефть разделяют нагревом на ряд фракций, различающихся по температурам кипения и молекулярным массам. К ним относятся:

- *бензиновая* (при нагреве до 180 °С); может быть разделена на *петролейный эфир*, *бензин* (т. кип. 70–120 °С) и *лигроин*;
- *керосиновая* (т. кип. 180–270 °С); из нее выделяют при 165–200 °С *уйт-спирит*, который используется как прекрасный растворитель лакокрасочных материалов. При 230–300 °С получают *дизельное топливо (газойль)*. Керосин является топливом для тракторов и реактивных двигателей;
- *мазут*, из которого специальными способами получают *соляровые и смазочные масла, вазелин и парафин*.

Оставшийся продукт – *гудрон* (нефтяной пек) служит для изготовления битума, применяемого как органический вяжущий материал в строительстве автодорог, для гидроизоляции и других целей. Растворы гудронов – защитные покрытия, используемые в технике.

Растущие потребности в моторных и газогенераторных топливах, бензине и других продуктах перегонки нефти приводят к необходимости использовать вторичную химическую переработку высококипящих нефтяных фракций и остатков от перегонки. Термический крекинг представляет процесс распада нефтепродуктов под действием высоких температур (более 400 °С), давления и катализаторов с целью получения низкокипящих углеводородов – бензинов (C₄–C₁₀). Разработан также метод гидрокрекинга с гидрорафинацией под действием водорода. Для получения средних фракций также стали применять методы термического крекинга. Процессы крекинга очень важны для получения бензинов. Без них 70% моторного транспорта не сможет работать. Наибольшую часть бензинов в мире получают путем крекинга. Заметим также, что изобретатель крекинга – отечественный ученый В. Г. Шухов (1891 г.). Главным требованием, предъявляемым к бензинам, является высокая детонационная стойкость, поэтому непрерывно улучшается их качество.

Детонационная стойкость – это способность моторного топлива противостоять самовозгоранию при сжатии в двигателе. Слишком быстрое, неправильное сгорание, т. е. детонация топлива, вызвано неравномерным распространением пламени в топливовоздушной смеси и сопровождается стуком в моторе. Это приводит к уменьшению мощности мотора и его износу. Одним из методов повышения детонационной стойкости топлив является каталитический реформинг, т. е. крекинг в более мягких условиях (500°C , $2 \cdot 10^5$ – $4 \cdot 10^5$ Па) в присутствии платины или других подходящих катализаторов. Протекающие при этом химические реакции заключаются в том, что из нафтен и парафинов образуются ароматические углеводороды, а также углеводороды с разветвленной цепью, что повышает качество бензинов, оцениваемое “октановым числом”, т. е. долей (%) изооктана в его смеси с н-гептаном. Это объясняется тем, что стойкость н-гептана к детонации принята за нуль, а изооктана – за 100 единиц, что позволило ввести такую шкалу оценки главного свойства бензинов – его стойкости к детонации.

Детонационная стойкость бензинов и других видов моторного топлива может быть повышена при добавлении к нему антидетонаторов, например тетраэтилсвинца (ТЭС) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ или более эффективного карбонильного соединения типа $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$. Последнее не является токсичным и не загрязняет атмосферу. Октановое число топлива таким путем можно значительно повысить.

Переработка нефти приводит, в основном, к получению нескольких десятков простых соединений в виде низших олефинов (этилен, пропилен), диолефинов (бутадиен, изопрен), бензола, толуола, ксилола и газообразной смеси ($\text{CO} + \text{H}_2$). Эти вещества дают тысячи продуктов и полупродуктов, характерных для 80–85% всего ассортимента органического синтеза на основе нефти и природного газа. Природные газы более чем на 80% состоят из метана. *Попутный нефтяной газ* выделяется из скважин при добыче нефти. Он либо растворен в ней, либо сопровождает залежи нефти. По составу он сильно отличается от природного газа: метана 30–50 об.%, остальное – этан, пропан и др. парафины. Это позволяет шире использовать его для синтеза непредельных углеводородов, различных полимеров и каучуков.

§5. Непредельные углеводороды

Непредельные углеводороды имеют в молекулах кратные связи:

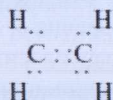


Ненасыщенные углеводороды с двойной связью называются *олефиновыми углеводородами*, или *алкенами*.

Углеводороды с тройной связью называются *ацетиленовыми углеводородами*, или *алкинами*.

Олефины с общей формулой C_nH_{2n} имеют двойную связь между атомами углерода. Связь является непрочной, что сообщает им химическую активность.

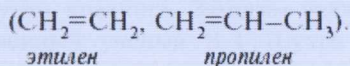
Распределение электронов в молекуле этилена видно из формулы:



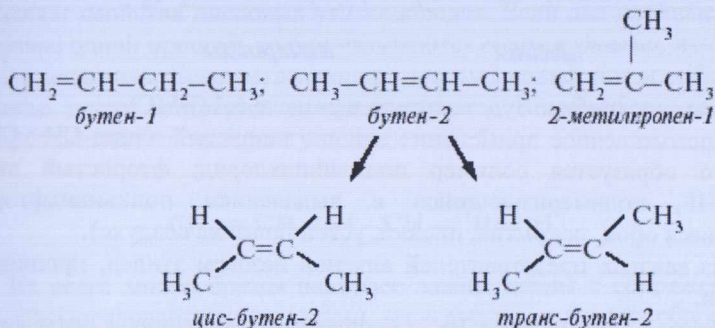
Длина простой связи и энергия ее составляют 0,154 нм и 350 кДж/моль соответственно. Для этиленовой связи это 0,134 нм и 612,4 кДж/моль. Отсюда следует, что приблизительно прочность π -связи близка к величине 262,4 кДж/моль.

Названия этиленовых углеводородов производятся заменой суффикса в соответствующем алкане **-ан** на **-ен** (**этан** – **этен**, **бутан** – **бутен** и пр.). Главная цепь всегда содержит двойную связь. Нумерацию цепи начинают с конца, близкого к положению двойной связи. Цифру, обозначающую это, ставят после названия цепи, например **бутен-1**, **бутен-2** и т.д. Для ненасыщенных углеводородов имеются 3 типа изомерии: изомерия углеродной цепи, положения двойной связи, геометрическая *цис-транс*-изомерия, последняя является разновидностью *пространственной изомерии*.

Первые два олефина – этилен и пропилен – не имеют изомеров:



У бутилена есть три изомера:



Цис- и транс-изомеры возможны только для тех алкенов, у которых каждый из двух атомов углерода с двойной связью имеет разные замещающие группировки.

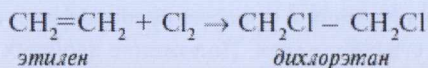
Непредельные углеводородные радикалы называют по систематический номенклатуре, добавляя к корню суффикс *-енил*: $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (этинил) и т. д. Однако чаще употребляют эмпирические названия – *винил* и др.

Химические свойства непредельных углеводородов определяются двойной σ , π -связью, причем под действием реагентов разрывается π -связь как более доступная, чем σ -связь. Двойная связь является донором электронов, по месту разрыва двойной связи идет присоединение атомов или групп из молекул реагента.

Для подтверждения приведем следующие характерные реакции:

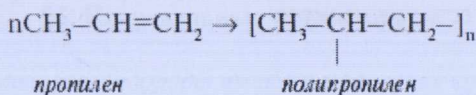
1. Реакция присоединения (галогенирование)

К непредельным углеводородам присоединяются галогены. Легко происходит присоединение хлора, йода – труднее. Продуктами являются галогенопроизводные:



Такие реакции протекают как в газообразных, так и в жидких системах при участии органических растворителей; они применяются в производстве различных полимерных материалов.

2. Весьма важны для практики *реакции полимеризации* алкенов, открытые А. М. Бутлеровым, например:



О них подробнее будет сказано в разделе 6.4 (ВМС).

Промышленное применение нашли: хлористый винил $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, из него образуется полимер поливинилхлорид; фтористый винил $\text{CH}_2=\text{CHF}$, полимеризующийся с выделением поливинилфторида (моющиеся обои, покрытия, пленки, устойчивые на воздухе).

Из важных представителей алкенов назовем этилен, пропилен и бутулен.

Этилен (этен) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – бесцветный газ, горит с выделением копоти. Применяется для получения этилового спирта, полиэтилена, стирола и др. В смеси с кислородом дает пламя, используемое для обработки металлов. В смеси с воздухом взрывоопасен.

Пропилен (*пропен*) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ выделяется из попутных и вторичных газов нефтесинтеза. Из него получают ацетон, синтетический каучук, глицерин, спирт.

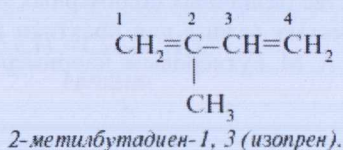
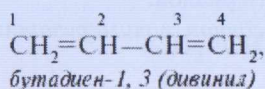
Бутулен (бутены 1, 2), **изобутулен** C_4H_8 содержатся в природных газах и отходах нефтепереработки. Изобутулен используют как сырье для синтеза изопрена.

В общем, многие олефины нашли применение в производстве полимеров разного назначения для обеспечения потребностей техники, быта, сельского хозяйства, дорожного дела.

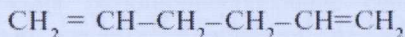
§6. Диеновые углеводороды

Диеновыми углеводородами называют непредельные углеводороды, содержащие в молекуле две двойных связи. Иначе их называют **алкадиенами** или **диолефинами**, общая формула которых $\text{C}_{n\text{H}_{2n-2}}$.

В названиях алкадиенов присутствует суффикс **-диен**, заменяющий **-ен** в этиленовых углеводородах. Положение двойных связей нумеруется так, чтобы порядковый номер цифр был наименьшим. Например,

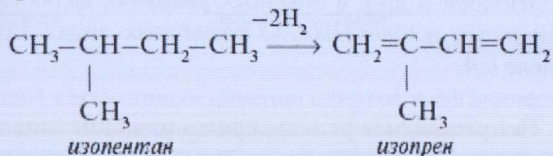


Взаимное расположение двух двойных связей в молекуле определяет свойства диеновых углеводородов. Если две двойные связи разделены одной простой, то они называются *сопряженными*, что имеет место у дивинила. Если разделяющих простых связей две или больше, то такие диены относятся к соединениям с *несопряженными*, или *изолированными* связями, как у гексадиена-1,5:

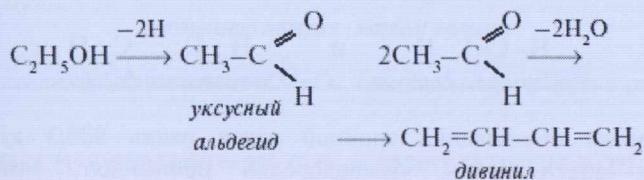


Из всего многообразия наиболее важны диены с сопряженными или конъюгированными связями вследствие их способности к полимеризации с образованием нужных практике материалов.

В технике дивинил получают каталитическим дегидрированием бутана или бутилена. Изопрен синтезируют при дегидрировании изопентана (при 600 °C):



В нашей стране дивинил впервые был получен академиком С. В. Лебедевым в 1928 г. на основе дегидрирования этилового спирта с применением оксидных магниевых-цинковых катализаторов при 450 °C по реакции:



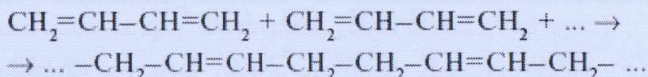
Этот метод применяется в промышленном производстве дивинила.

Изопрен получают в технике на основе изобутилена и формальдегида, а также из ацетона и ацетилена (по реакции А. Е. Фаворского).

Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями обладают большой реакционной способностью и устойчивостью среди алкадиенов. Весьма характерны для диенов реакции получения на их основе различных циклических соединений по методу диенового

синтеза, например, присоединения этилена к бутадиену с образованием циклогексена C_6H_{10} .

Особо важной для практики является реакция полимеризации диеновых углеводородов с образованием каучукообразных соединений, при этом происходит разрыв одной двойной связи у мономеров, за счет которого происходит усложнение молекулы по схеме:



Как уже приведено выше, диеновые углеводороды нашли широкое применение в производстве, в том числе в строительстве зданий и дорог, в автомобильной отрасли (резины), авиации, космической технике. Первоосновой этой продукции являются дивинил и его производные (изопрен и др.), в обычных условиях являющиеся газами или легко кипящими жидкостями. О различных видах каучука будет сказано в разделе 6.4.

§7. Непредельные углеводороды ряда ацетилена

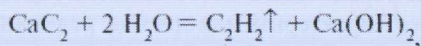
Ненасыщенные углеводороды с одной тройной связью $-C\equiv C-$ называются ацетиленовыми углеводородами, или алкинами. Они имеют формулу C_nH_{2n-2} , начальный представитель ряда – *ацетилен* (этин) C_2H_2 . Тройная связь в его молекуле представлена одной σ и двумя π -связями, находящимися в состоянии sp -гибридизации. Формулы его молекулы:



Энергия образования тройной связи равна 838,3 кДж/моль. Названия ацетиленовых углеводородов производят, замещая в названиях парафинов суффикс **-ан** на **-ин**, либо как производные ацетилена.

Изомерия алкинов бывает структурная (начинается с C_4H_6) или связанная с положением тройной связи.

Получение алкинов можно вести, разлагая карбид кальция водой:



а также при крекинге природных или нефтяных примесных газов.

Ацетиленовые углеводороды, как и рассмотренные ранее, бывают газами, жидкостями (с C_5H_8) и твердыми телами (с $C_{16}H_{30}$).

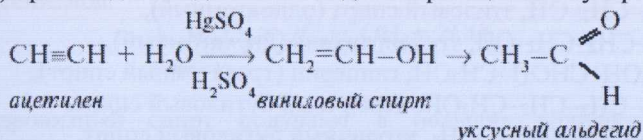
Пламя горящего ацетилена достигает $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$:



Это применяют при “ацетиленовой сварке” и резке металлов.

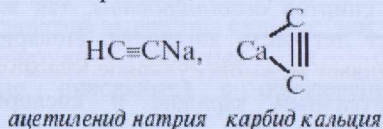
Ацетилен весьма реакционноспособное соединение. Из него получают уксусную кислоту, хлорвинил, из которого образуется хлоропреновый каучук (наирит).

Алкины вступают в различные реакции – присоединения, замещения, полимеризации и др. Так например, в присутствии солей ртути (II) происходит соединение с водой по реакции М. Кучерова:

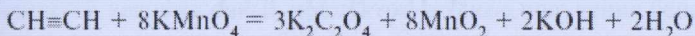


Возможны также присоединение спиртов и органических кислот, а также реакции полимеризации, приводящие к получению ароматических углеводородов (бензол) и других продуктов.

Благодаря небольшой подвижности водородных атомов в ацетилене он обладает очень слабокислыми свойствами и образует **ацетилениды**, т.е. металлопроизводные ацетилена типа:



Ацетилен обесцвечивает KMnO_4 , окисляясь при $\text{pH} \approx 7$ по реакции:



Углеводороды, рассмотренные в данном разделе, способны давать галогенопроизводные. Реакции их получения очень разнообразны и здесь не рассматриваются. Они применяются для получения полимеров, имеющих значение для строительной промышленности при изготовлении пленок, масел, отделочных материалов, стойких красок.

§8. Кислородсодержащие органические соединения.

Одноатомные спирты

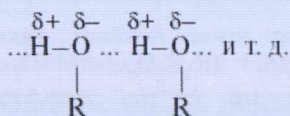
Спирты являются производными углеводов, в которых атомы водорода замещены гидроксильными группами (ОН). Общая формула спиртов $R-OH$. Число гидроксогрупп определяет *атомность спирта*: одноатомные (I), двухатомные (II) и т. д. Характер алкильной группы влияет на состояние насыщенности или ненасыщенности спиртов.

В зависимости от положения группы ОН спирты подразделяют на первичные, вторичные, третичные. Примерами могут быть следующие виды спиртов:

CH_3-CH_2-OH , этиловый спирт (одноатомный),
 $HO-CH_2-CH_2-OH$, этиленгликоль (двухатомный),
 $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$, глицерин (трехатомный спирт),
 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$, первичный бутиловый спирт,
 $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$, вторичный бутиловый спирт.

Названия спиртов в соответствии с систематической номенклатурой состоят из названия алкана с окончанием *-ол* (метанол, этанол, пропанол и т. д.). Начиная с пропанола, наблюдается явление изомерии спиртовых молекул (изомерия положения ОН и строения цепи).

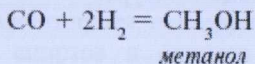
Различают жидкие с C_1-C_{12} , мазеобразные (до C_{20}) и твердые спирты. Молекулы спиртов *ассоциированы*, так же, как и молекулы воды, что понижает летучесть жидкости. Поляризация ковалентной связи $O-H$ обуславливает межмолекулярное взаимодействие водорода с частичным положительным зарядом и кислорода с частичным отрицательным зарядом ($\delta+$ и $\delta-$):



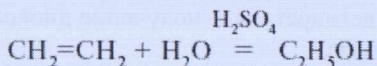
При растворении в воде между молекулами спирта и воды возникает дополнительно водородная связь, что подтверждается наблюдаемым уменьшением суммарного объема смеси, что было установлено впервые Менделеевым. Нелинейность структуры молекул спиртов подтверждена значением угла $C-O-H$ в $110^\circ 25'$.

Спирты проявляют высокую химическую активность. Реакции их получения в промышленности основаны на каталитической

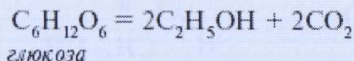
гидрогенизации оксида углерода в присутствии смеси оксидов хрома и цинка:



Этиловый спирт (этанол) получают гидратацией этилена:



Также применяют известный с давних времен биохимический процесс брожения сахаров под действием анаэробных микроорганизмов:



Гидролизный спирт получают в больших количествах при гидролизе клетчатки (древесных отходов).

Реакционная активность спиртов обусловлена наличием функциональной группы OH и структурой радикала.

Благодаря небольшой подвижности атомов водорода в группах OH возможно образование *алкоголятов натрия* и других металлов:



Их основные свойства выражены сильнее, чем у NaOH.

Спирты образуют простые и сложные эфиры, галогенопроизводные, окисляются с образованием альдегидов и кетонов.

Многие отрасли промышленности – химическая, пищевая, медицина – используют этиловый спирт, а также и другие спирты. Метанол применяют для производства полимерных материалов, растворителей лакокрасочных продуктов, а также получения бензинов с высоким октановым числом (90–100). Большое практическое значение приобрели высшие жирные спирты, в радикале которых содержится свыше 10 углеродных атомов.

§9. Многоатомные спирты

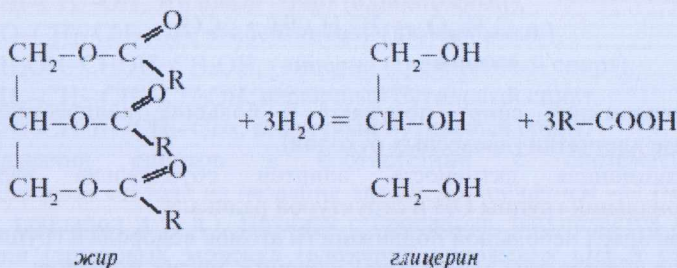
К двухатомным спиртам относят спирты общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. По рациональной номенклатуре их названия образуют из

названия этиленового углеводорода с добавлением слова *гликоль*, либо - *диол* по систематической номенклатуре:

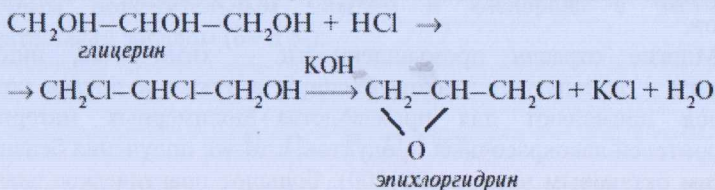


Получение их сходно с одноатомными спиртами. Для них характерны реакции дегидратации (получение диоксана), этерификации (образование полимеров).

Простейший трехатомный спирт – глицерин получают по реакции омыления жиров в щелочной или кислой среде (катализаторы):



По свойствам глицерин подобен этиленгликолю, образует *гликоляты* (натрия, меди), галогенпроизводные – хлоргидрины, из которых получают *эпихлоргидрин* при обработке их гидроксидом калия:



Он является полупродуктом при синтезе *эпоксидов*. В строительной практике производные эпихлоргидрина находят применение для уменьшения выцветов на асбоцементе, бетоне и других материалах (А. И. Артеменко).

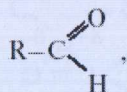
При окислении глицерина получают щавелевую кислоту $\text{HOOC}-\text{COOH}$ и другие продукты.

Некоторые вышеперечисленные многоатомные спирты применяют для охлаждения автомобильных двигателей при температурах до -34°C (50% водный раствор этиленгликоля, *антифриз*).

Из многоатомных спиртов и оксидов свинца, кальция и др. получают безобжиговые вяжущие, обладающие хорошей прочностью.

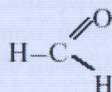
§10. Альдегиды

Альдегиды содержат в молекуле двухатомную группу, называемую *карбонильной группой*, или *радикалом карбонил*. Общая формула альдегидов:

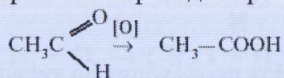


причем первый член этого ряда не имеет радикала R, место которого занимает второй атом H.

Это формальдегид, или муравьиный альдегид:

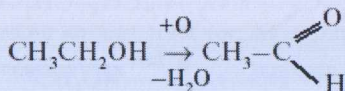


Названия альдегидов предельного ряда производят обычно от названий кислот, в которые они переходят при окислении:



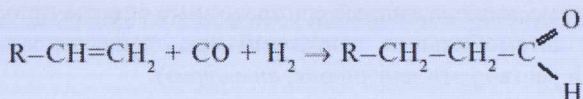
уксусный альдегид уксусная кислота

Альдегиды можно получить окислением первичных спиртов:



этиловый спирт уксусный альдегид

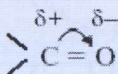
В технике альдегиды получают путем прямого присоединения CO и H_2 к непредельным углеводородам в присутствии катализатора при температуре $100-200^{\circ}\text{C}$ и повышенном давлении:



Альдегиды химически очень активны, что связано с наличием в их молекулах карбонильной группы

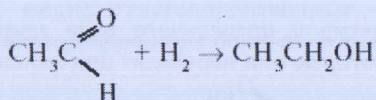


обладающей поляризованной двойной связью вследствие различия в электроотрицательности кислородных и углеродных атомов. Это приводит к смещению π -электронной плотности в сторону атома кислорода:

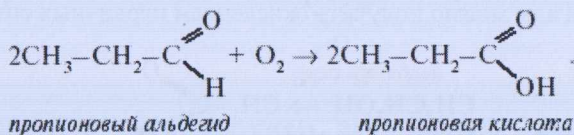


Подтверждением является значительный дипольный момент карбонильной группы, равный 2,7 Д. У молекулы воды, для сравнения, он равен 1,84 Д.

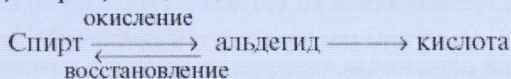
Альдегиды вступают, в основном, в реакции присоединения по карбонильной группе, восстановления, окисления, полимеризации, конденсации. В качестве примеров приведем реакцию *гидрирования*, переводящую ацетальдегид в этиловый спирт:



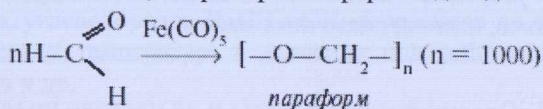
Окисление альдегидов происходит до кислот:



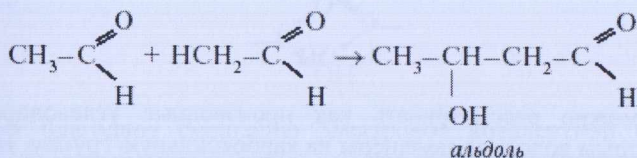
В общем, спирты, альдегиды и кислоты взаимосвязаны по схеме:



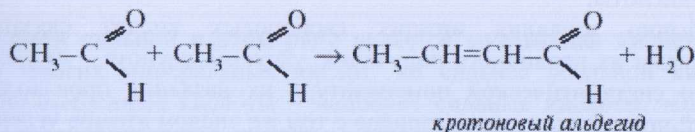
Реакции полимеризации приводят к образованию линейных или циклических соединений, например полиформальдегида:



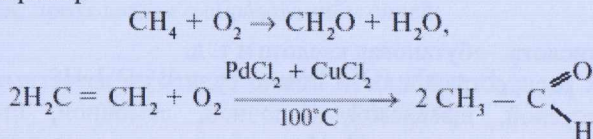
Реакции конденсации альдегидов, называемые *альдольной конденсацией*, приводят к образованию *альдолей*, или *гидроксиальдегидов*:



Возможно также получение непредельного альдегида:



К важным соединениям этого вида принадлежат формальдегид и ацетальдегид. В производстве их получают окислением метана или этилена, например



Используют также каталитическое дегидрирование метанола:

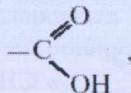


Водный 40%-ный раствор муравьиного альдегида, называемый *формалином*, служит для получения пластмасс, красителей, клеев и лаков, искусственной шерсти и т. п.

Ацетальдегид также применяют в органическом синтезе для производства уксусной кислоты, этилового и других спиртов, этилацетата, лаков, пленок, смазочных масел.

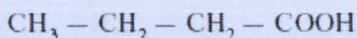
§11. Органические кислоты и их производные

В молекулах карбоновых кислот содержатся карбоксильные группы



Их можно рассматривать как производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на карбоксильную группу. Их число определяет основность кислоты, а по характеру радикала, связанного с карбоксильной группой, они бывают предельными, непредельными и др. По числу углеродных атомов в радикале различают *низшие* и *высшие* кислоты.

Обычно названия низших карбоновых кислот связаны с источниками их первичного получения: уксусная кислота – из уксуса и т. п. По систематической номенклатуре их названия производят от названий предельных углеводородов с тем же числом атомов углерода с окончанием *-овая кислота*, например:



Масляная кислота → бутановая кислота и т. д.

Об их распространенности можно судить по известным с давних времен уксусной, щавелевой, молочной, лимонной, стеариновой, янтарной и другим кислотам. Наиболее богаты ими растения – фрукты, ягоды, овощи. Органические кислоты воздействуют на обмен веществ в живых организмах, играют важную роль в различных технологических процессах, в том числе в качестве пищевых добавок.

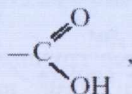
Высшие жирные кислоты – пальмитиновая, стеариновая, олеиновая – входят в состав жиров. Органические кислоты находят применение для получения пластмасс, лаков, красок, моющих веществ, в медицине, пищевой промышленности.

Рассмотрим одноосновные предельные кислоты с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Помимо природных источников их в

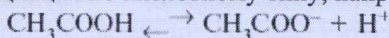
значительных количествах поставляет органический синтез, в частности окисление спиртов, альдегидов, углеводов, оксосинтез на основе непредельных углеводов $R-CH=CH_2$ в реакциях со смесью $CO + H_2O$ при высокой температуре и давлении под действием различных катализаторов и др.

В растворах карбоновые кислоты ассоциированы попарно за счет водородных связей, более прочных, чем у спиртов (энергия связи – 29 кДж/моль).

Химические свойства карбоновых кислот определяются строением карбоксильной группы

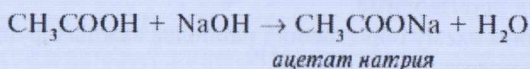
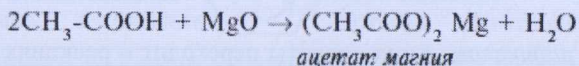
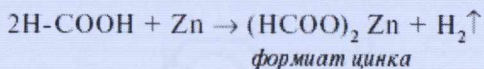


в которой благодаря смещению электронов ковалентной связи от водорода к кислородному атому, усиливающемуся поляризованной карбонильной группой, происходит ослабление связи $O-H$ и отрыв протона, т. е. диссоциация по кислотному типу, например:

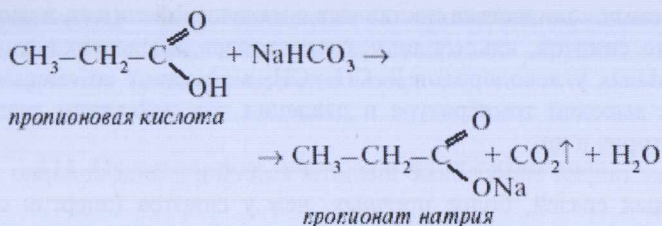


Самой сильной в этом ряду является муравьиная кислота. Она слабее многих минеральных кислот, но сильнее угольной кислоты. Галогензамещенные кислоты – наиболее сильные кислоты, например ди- и трихлоруксусные кислоты $CHCl_2COOH$ и CCl_3COOH , о чем свидетельствуют значения констант диссоциации кислот данного ряда.

Свойства одноосновных предельных кислот проявляются во взаимодействии с металлами, оксидами металлов, щелочами и основаниями, проходящем с образованием солей:



Провести качественное обнаружение карбоновых кислот, т. е. карбоксильной группы, можно в реакции с бикарбонатами щелочных металлов:

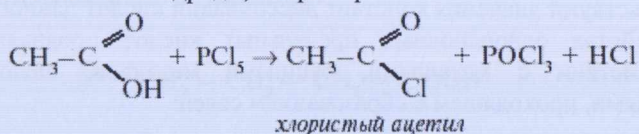


Различная сила карбоновых кислот объясняется строением и природой углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой.

Так, *электроакцепторные* группы, обладающие способностью оттягивать на себя электроны связи, вызывают повышение δ^+ на карбоксильном атоме углерода, что, в свою очередь, способствует увеличению полярности связи $\text{O} \leftarrow \text{H}$, ответственной за кислотные свойства. При этом отщепление протона облегчается, кислотные свойства возрастают.

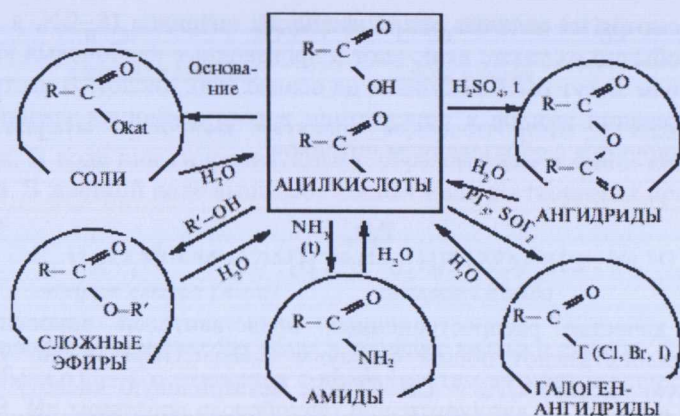
Напротив, *электронодонорные* группы, обладающие способностью отдавать, смещать от себя электронную плотность, понижают δ^+ на карбоксильном атоме углерода, что приводит к уменьшению полярности связи $\text{O} \leftarrow \text{H}$ и, следовательно, отщепление протона затрудняется и кислотные свойства ослабевают.

При замещении гидроксигруппы в карбоксиле на галоген образуется галогенангидриды, например:



Одновалентный остаток $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$ называется *ацилом* или *кислотным радикалом*. Ацил кислоты переходит в реакциях кислот без изменения в их производные.

Рассмотрим схему образования наиболее важных функциональных производных кислот:



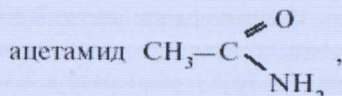
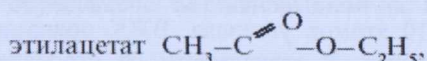
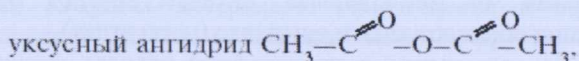
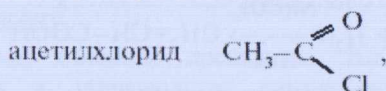
Здесь R обозначает алкильную либо арильную группу.

Анализируя формулы производных кислот, обнаруживаем, что в их строении прослеживается два важных признака:

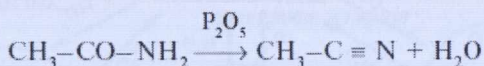
Все производные кислот содержат *ацил*.

Ацил в производных кислот связан с гетероатомом (O, N, Cl, Br, I).

В качестве примеров таких соединений можно привести:

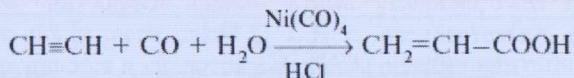


Несмотря на отличие общей формулы нитрилов ($R-CN$, а не $R-CO-X$), обычно их также включают в производные карбоновых кислот, так как они могут быть получены на основе этих кислот. В частности, при нагревании амидов в присутствии водоотнимающих средств они дегидратируются с образованием нитрилов:



В качестве распространенных представителей одноосновных непредельных кислот общей формулы $C_nH_{2n-1}COOH$ можно указать акриловую кислоту $CH_2=CH-COOH$, метакриловую кислоту $CH_2=C(CH_3)-COOH$, а также высшие кислоты – олеиновую, линолевую и др. В молекулах этих кислот могут быть две и более двойных связей, как у линоленовой кислоты – $C_{17}H_{29}COOH$ (их три).

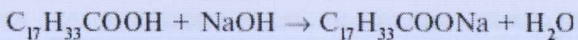
Акриловая кислота (пропеновая) $CH_2=CH-COOH$ по силе близка к уксусной ($pK_a = 4,26$). Ее можно получить из ацетилена через промежуточный продукт акрилонитрил или из оксида этилена, а также путем оксосинтеза:



Акриловая и метакриловая кислоты и их эфиры при полимеризации образуют клеи и оргстекло (плексиглас).

Широкое применение в производстве находят *высшие жирные* (алифатические) *кислоты* – ВЖК. Их молекулы с нормальным строением цепи содержат свыше 10 атомов углерода. ВЖК подразделяются на предельные и непредельные. В зависимости от строения радикала, связанного с карбоксильной группой. Наиболее важны для практики предельные *пальмитиновая* $C_{15}H_{31}COOH$ и *стеариновая* $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты. Из непредельных – *олеиновая* $C_{17}H_{33}COOH$, *линолевая* $C_{17}H_{31}COOH$ и др., имеющие природное происхождение и входящие в состав природных жиров и воска. Основное количество ВЖК получают окислением парафина с применением катализаторов в виде твердых и бесцветных продуктов с низкой ($50-70^\circ C$) температурой плавления и плотностью $0,85-0,95 \text{ г/см}^3$ при $4^\circ C$.

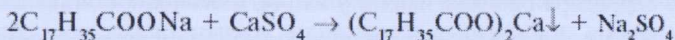
В воде ВЖК не растворяются, однако хорошо растворимы в органических растворителях и в растворах щелочей по реакции:



олеиновая кислота

олеат натрия

Стеараты щелочных металлов водорастворимы и называются мылами. В воде они гидролизуются с образованием жирной кислоты и щелочи. В жесткой воде выпадают хлопья мало растворимых продуктов обмена:



стеарат натрия (мыло)

стеарат кальция

Это приводит к перерасходу мыла в процессе мытья и стирки.

Мыла с C_{12} – C_{18} относятся к поверхностно-активным веществам, т. н. ПАВ. Их молекулы своеобразно ориентируются на границе раздела жидкой и газообразной фаз, поворачиваясь кислородсодержащим фрагментом молекулы в сторону водного раствора, а радикалом с гидрофобными свойствами обращаясь в противоположном направлении. Такое положение молекул мыла в поверхностном слое раствора снижает поверхностное натяжение воды и увеличивает очищающее действие раствора мыла. Частицы загрязняющих компонентов переводятся в жидкую фазу в виде суспензий (Т/Ж) и эмульсий (Ж/Ж).

Помимо моющих препаратов ВЖК нашли разнообразные применения в производстве синтетических изделий, смазок, в изготовлении вяжущих материалов. Их введение в строительные растворы придает частицам цемента, мела и других материалов водоотталкивающие свойства, повышает водонепроницаемость готовых форм, что обусловлено возникновением на их поверхности пленок плохо растворимых мыл.

§12. Кремнийорганические соединения

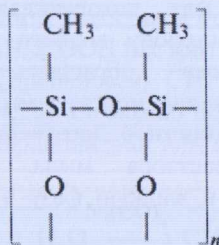
Углерод образует соединения, помимо H, O, N, S, с очень многими другими элементами, называемыми элементоорганическими, к числу которых относятся *кремний-органические*. Вследствие близости электроотрицательностей углерода и кремния они образуют соединения с малополярной связью C–Si.

Благодаря большому разнообразию практически используемых свойств кремнийорганические соединения нашли потребителей в строительстве, машиностроении, металлургии, ракетной технике, радиоэлектронике и других областях техники. Как гидрофобизаторы,

жаростойкие смазки, герметики они применяются при изготовлении цементов, специальных видов эмалей, красок, для защиты от коррозии и упрочнения при низких температурах бетонных плит и в качестве пластифицирующих добавок в бетоны.

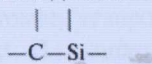
Приоритет в исследовании кремнийорганических соединений принадлежит Д. И. Менделееву. После открытия вслед за этим ряда соединений углерода и кремния произошел спад интереса к ним. Однако, благодаря работам наших ученых, в особенности академика К. А. Андрианова, получившего соединения с *силоксановыми* связями $-\text{Si}-\text{O}-$, эта область химии вновь стала интенсивно развиваться и приобрела важные области внедрения в производство.

Низкомолекулярные кремнийорганические соединения образуют 10 классов, из которых наиболее важными являются силоксановые ВМС, например полимеры типа



разветвленной или пространственной структуры.

Соединения этого типа подвергают каталитической термообработке, получая при этом полимеры и каучуки с большей молекулярной массой. Силоксановая связь очень прочная, она выдерживает температуру от 300 до 500 °С.



Карбосилоновые связи $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{Si}- \end{array}$ придают веществам эластичность и растворимость. Наличие в соединениях силоксановых и карбосилоновых связей является очень ценным, проявляет свойства как силикатов, так и органических веществ, что определяет широкое их применение.

Низкомолекулярные кремнийорганические соединения более активны, чем предельные углеводороды. Химическая связь $\text{Si}-\text{H}$ легко разрывается при действии кислорода, галогенов, воды.

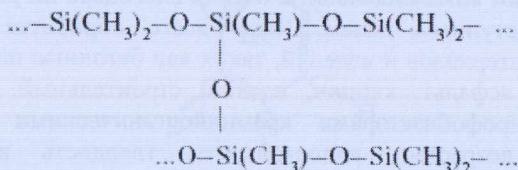
Кремнийорганические полимерные материалы (КОПМ) выпускаются в виде жидких, твердых тел и каучуков. КОПМ, которые производятся в жидкой форме имеют молекулярную массу равную 500 - 25 000 а. е. м. Жидкие КОПМ с линейным строением молекул

термостойки, являются диэлектриками и застывают при низких температурах. В строительном деле используются добавки таких соединений в виде ГКЖ-10, ГКЖ-11 и др. как гидрофобизирующие компоненты для строительных материалов, а также они являются смазками, антивспенивателями и проч.

Кремнийорганические смолы термостойки, эластичны, водостойки, обладают хорошими электроизоляционными свойствами. Их используют в производстве пластмасс, эмалей, антикоррозионных покрытий, слоистых пластиков, в том числе с основой из стекловолокна или стеклоткани.

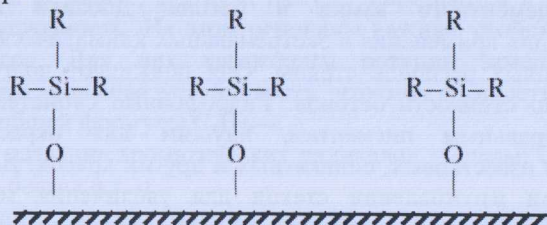
Кремнийорганические клеи термостойки до 300 °С, химически стойки, нетоксичны.

Кремнийорганические каучуки обладают молекулярной массой в сотни тысяч а. е. м. Из них получают эластичные резины путем термообработки, что создает “сшивание” линейных макромолекул кислородными связями и образуются каркасные или сетчатые структуры:



Такие резины влагонепроницаемы, выдерживают действие органических растворителей, масел, окислителей. Их применяют для термостойкой изоляции проводов, высоковакуумных прокладок, так как они могут сохранять свои свойства от -65 до 270 °С. Изоляция из кремнийорганической резины в сочетании со слюдой, стеклотканью и асбестом устойчива до 200 °С. Эти резины, также применяют в электротехнике, авиастроении, машиностроении и медицине.

Нанесение кремнийорганических соединений на поверхность различных материалов придает им водоотталкивающие свойства вследствие формирования на границе с воздухом гидрофобного слоя, как например:



Как видно из приведенной схемы, органические радикалы ориентированы во внешнюю среду, образуя не смачиваемый влагой слой, защищающий материал от диффузии влаги в его поры и трещины.

Выбор обработки зависит от вида материала, его стойкости к продуктам обработки (HCl и др.). К ним относятся отдельные стройматериалы, керамика, стекло. Их, как правило, обрабатывают алкилхлорсиланами:



Гидрофобизация строительных конструкций приводит к увеличению срока службы и уменьшению затрат на ремонт. Для этих целей синтезированы соединения, и применяются ГКЖ-10, 11, ГКЖ-136-41, ГКЖ-136-157 М и др.

В строительной практике для гидрофобизации цемента, извести, гипса применяют алкилсиланоляты натрия благодаря их растворимости в воде и доступным ценам. Чаще всего обработке подвергают поверхность материалов и изделий, таких как бетонные плиты, панели, шифер, гипс, асфальт, кирпич, плитки, строительный камень. При обработке гидрофобизаторами кремнийорганическими полимерами многократно возрастает водостойкость, твердость и прочность строительных материалов без изменения их воздухопроницаемости. Так, после гидрофобизации кирпича и керамических камней ГКЖ-11 увеличивается долговечность кирпичной кладки, повышается солестойкость кирпича. Непромокаемыми становятся после обработки и штукатурка, гипсовый камень, кровельная черепица.

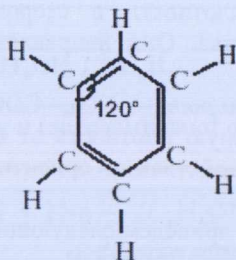
Одна из сфер успешного применения гидрофобизаторов – введение в цементы и бетоны добавок ГКЖ-10 и ГЖК-11, играющих роль пластификаторов, адсорбированных на зернах вяжущего. Внутренняя поверхность пор, приобретая гидрофобные свойства, способствует формированию более однородной структуры, что увеличивает удержание воздуха, морозостойкость и механическую прочность цементного камня и бетона. Добавки ГКЖ-136-41 эффективны для применения в экстремальных климатических условиях северо-восточных регионов страны. Они повышают долговечность и коррозионную стойкость бетонов. Гидрофобные свойства придаются также минеральным пигментам, идущим для окраски зданий, компонентам известковых, силикатных и других красок. Добавляют их в шихту при изготовлении стекол для увеличения механической прочности, химической стойкости и гидрофобизации. С помощью

тетразтоксилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ получают матированную поверхность стекол. С помощью полиорганосилоксанов склеивают стекла, стекло с металлом и полимерами, а также понижают трение в формах при варке стекол.

§13. Ароматические соединения. Бензол и его производные

Углеводороды, содержащие в молекулах бензольное кольцо, называются *ароматическими углеводородами*. Одним из главных представителей этой группы является бензол C_6H_6 .

По современным данным, молекула бензола имеет структуру равностороннего плоского шестиугольника с длиной стороны 0,14 нм, что можно представить схемой:



В таком виде формула бензола предложена А. Кекуле, но строение ее было установлено позднее и позволяет утверждать, что шесть углеродных атомов связаны sp^2 -гибридизированными орбиталями, в виде, как и связи $\text{C}-\text{H}$, σ -связей. Оставшиеся шесть 2p -орбиталей расположены перпендикулярно плоскости бензольного кольца, взаимно перекрываясь друг с другом. Благодаря этому возникает очень устойчивая замкнутая электронная система, в которой нет обычных двойных и одинарных связей, а наблюдается как бы их “выравнивание” и равномерное распределение π -электронной плотности между атомами углерода. Тем не менее, формула Кекуле применяется и поныне, хотя понятна ее условность. На этом основаны важные свойства бензола и его гомологов. Для них характерны реакции замещения, а не присоединения, большая устойчивость, что можно видеть на примере соединений общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Общее название ароматических радикалов – *арилы*: C_6H_5 – *фенил*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ – *бензил* и т. п.

Получение ароматических углеводородов основано как на использовании каменного угля и нефти, так и процессов синтеза с

применением катализаторов. Для них характерны преимущественно реакции замещения.

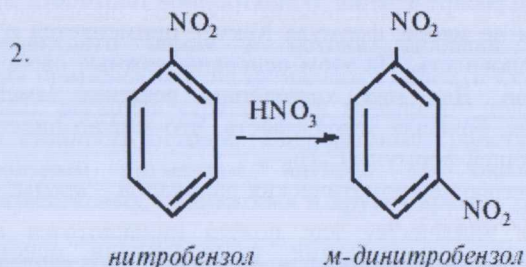
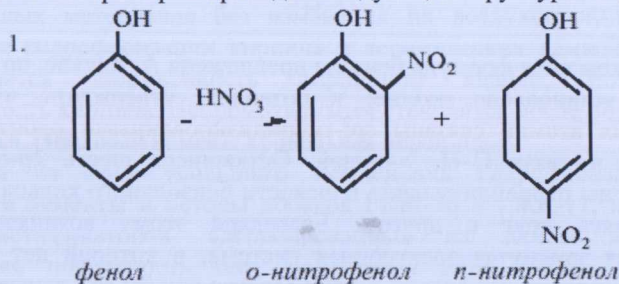
К представителям ароматических углеводородов относят **бензол** C_6H_6 , **толуол** $C_6H_5CH_3$, **этилбензол** $C_6H_5-C_2H_5$, **винилбензол (стирол)** $C_6H_5-CH=CH_2$. Эти жидкости бесцветны, слабо растворимы в воде, имеют специфический запах, служат для получения важных продуктов – нитробензола, фенола, стирола, анилина и др. Из стирола путем полимеризации образуется полистирол и бутадиенстирольный каучук.

Разнообразие производных ароматических углеводородов, имеющих практическое применение, обусловлено поляризацией молекулы бензола вследствие вхождения в нее заместителей, ориентирующих новые заместители по определенным правилам. Различают два вида таких заместителей – первого и второго рода.

Заместители первого рода – $-OH$, $-NH_2$, $-OR$, $-SH$ и другие смещают электронную плотность в сторону бензольного кольца, проявляя донорные свойства. Они направляют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения.

Заместители второго рода – $-NO_2$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, $-CN$ и другие смещают электронную плотность от бензольного кольца, т. е. обладают акцепторными свойствами и ориентируют заместитель в *мета*-положение.

В качестве примеров приведем следующие структурные формулы:

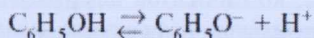


К производным ароматических углеводородов относятся:

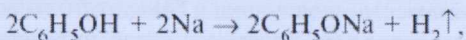
- *галогенпроизводные* (хлорбензол и др.), которые применяются для получения фенола, красителей, растворителей и пр.;
- *нитросоединения* (нитробензол), *сульфоокислоты* (бензолсульфоокислота), добавляемые в качестве отвердителя полимеров и в бетонные смеси как ПАВ;
- *алкильные* и *ацильные* производные (толуол и др.); *ароматические амины* (анилин), *фенолы* (фенол, крезолы).

Фенол и другие виды гидроксильных производных бензола получают из каменноугольной смолы и путем различных реакций синтеза. Их применяют как самостоятельно, так и для получения фенолальдегидных полимеров, красок, взрывчатых веществ и проч.

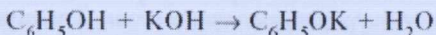
Фенолы обладают слабокислотными свойствами, отщепляют ион водорода от группы OH в водных растворах:



Реакции с металлами и щелочами дают *феноляты* типа:



фенолят натрия



фенолят калия

Карбоксильные группы у ароматических карбоновых кислот могут быть связаны непосредственно с бензольным ядром или с атомом углерода боковой цепи.

§ 14. Высокомолекулярные органические соединения (ВМС)

Высокомолекулярные соединения образуют большую и важную по свойствам группу органических соединений с молекулярной массой более 5000 а. е. м. Их макромолекулы имеют цепное строение, что является причиной особенностей и общности ряда присущих им свойств.

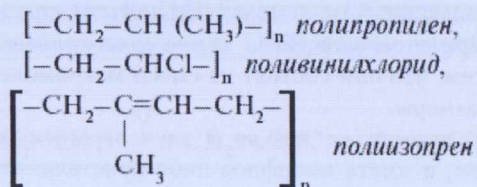
Большой вклад в изучение химии ВМС внесли работы академика В. А. Каргина, П. П. Шорыгина, Н. С. Ениколопова и др.

Различают природные, модифицированные и синтетические полимеры. Природными ВМС являются клетчатка, белок, каучук, добываемый из растений, шелк, янтарь и др. Новые ВМС получают или путем химической переработки природных соединений (вискоза) или путем синтеза на основе обычных низкомолекулярных веществ (полиэтилен, полиуретаны, фенолоформальдегидные смолы, синтетические каучуки и пр.). Разнообразие и все расширяющееся применение полимеров связано с тем, что многие их свойства, важные для практики, отличаются часто у разных ВМС в весьма широких пределах. Многие полимеры, обладая высокой твердостью и механической прочностью в одних условиях, пластичны в других. Им обычно свойственны низкая теплопроводность, малая плотность, хорошие диэлектрические свойства, коррозионная стойкость. Из полимеров изготавливают пластмассы, клеи, покрытия, идущие на производство деталей и частей машин в машиностроении, элементов зданий в строительстве, компонентов вяжущих для асфальтобетонных покрытий и др. В строительной практике нашли применение обои, плитки, тепло- и звукоизоляция из пенополимеров, трубопроводы, санитарно-техническое оборудование, мебель из полимерных материалов.

Первые пластмассы – целлулоид и бакелит были получены в конце XIX в. Однако производство пластмасс стало интенсивно развиваться только во второй половине прошлого столетия и в 80-е годы объем их выпуска в мире достиг уровня выплавки стали. Главную долю мирового производства пластмасс составляют полиэтилен, полихлорвинил и полистирол, применяемые в строительстве, машиностроении, электротехнике, на транспорте. Они дешевы и легко обрабатываются. За ними следуют полиэфирные смолы, фенопласты, полиуретаны, поливинилацетат, полиакрилаты. Меньшая часть представлена пластмассами типа фторполимеров, силиконов, эпоксидных смол, полиамидов. Несомненно, практические запросы сильно повлияли на увеличение производства и разнообразие полимерных материалов и вызывают бурный рост и развитие этой отрасли химической науки. Структурное и качественное многообразие полимеров определяет ее перспективы в будущем.

Высокомолекулярные соединения, или *полимеры*, состоят из макромолекул, атомы которых соединены между собой ковалентными связями. Каждая макромолекула состоит из мономерных звеньев, повторяющихся много раз. Число таких звеньев называется *степенью полимеризации* полимера. Полимеры с высокой степенью

полимеризации именуют *высокополимерами*, а с небольшой — *олигомерами*. Например:

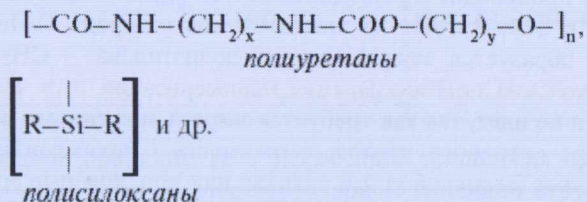


Если макромолекулы чередуются в макроцепи с определенной правильностью, то их относят к *регулярным* полимерам. В отличие от них существуют *нерегулярные* полимеры. Порядок в пространственном расположении заместителей в цепи обуславливает *стереорегулярность* полимера. Такую структуру имеют натуральный каучук и другие природные полимеры. Стереорегулярность полимера определяет его физико-механические свойства.

При наличии в макроцепи разных звеньев образуются *сополимеры* и *блок-сополимеры*. Форма макромолекул определяет линейную, разветвленную и пространственную (трехмерную) структуру. Целлюлоза, натуральный каучук, полиэтилен, поливинилхлорид имеют линейное строение. Многие смолы, резины имеют трехмерную сетчатую структуру.

На основе полимеров готовят *пластмассы* и *композиционные материалы*, которые содержат несколько компонентов и добавок.

В зависимости от природы атомов основной цепи различают *гомоцепные* (цепи состоят из одинаковых атомов) и *гетероцепные* (цепи состоят из разнородных атомов) полимеры. К последним относятся



Многомерность строения и большие молекулярные массы ВМС выделяют их в особый раздел органической химии. На это указывает также ряд свойств, которых нет у обычных соединений с низкой молекулярной массой. Растворение ВМС в органических растворителях

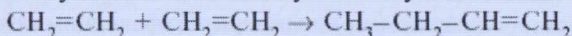
проходит стадию набухания с образованием вязких жидкостей. Механические нагрузки вызывают постепенные деформации – релаксации, зависящие от молекулярной массы и гибкости макромолекул. При этом для ВМС характерна *средняя молекулярная масса* в связи с тем, что они состоят из смеси макромолекул, имеющих разные массу и размеры.

ВМС могут находиться только в двух агрегатных состояниях – твердом и жидком, и иметь аморфное либо кристаллическое строение. Аморфными являются текучие, высокоэластичные и твердые полимеры. Последние также могут кристаллизоваться или переходить в стеклообразное состояние, причем кристаллические зоны сосуществуют с аморфными формами для одних и тех же макромолекул.

Сырьем для получения полимеров являются многообразные продукты нефтехимического синтеза и природные газы. К ним относятся предельные, непредельные, ароматические и другие углеводороды. Одним из важных продуктов является этилен и его гомологи.

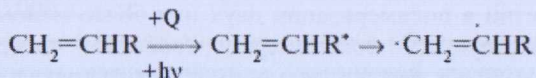
Способы получения синтетических полимеров – полимеризация и поликонденсация из мономеров.

Полимеризацией называется реакция соединения молекул мономеров, протекающая за счет разрыва в них химических связей и не сопровождающаяся образованием побочных продуктов. Поэтому состав полученного полимера не отличается от состава мономера. В реакциях полимеризации могут участвовать только молекулы с кратными связями. Присоединение мономеров к растущей полимерной цепи происходит по схеме: $A_n + A \rightarrow A_{n+1}$. Например, из двух молекул этилена в определенных условиях может получиться бутиден:



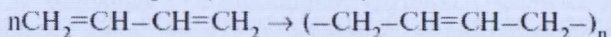
Далее происходит присоединение еще одной молекулы этилена с переходом в цепочку уже из шести атомов углерода C_6H_{12} и т. д. В результате образуется макромолекула полиэтилена – $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$. Однако сама по себе реакция полимеризации и, в частности, ее первый этап не идет, так как требуется затрата энергии для образования из мономера активного центра, вызывающего полимеризацию. Этим центром может быть свободный радикал или ион, которые возникают за счет действия тепловой, лучевой энергии и веществ, легко образующих свободные радикалы, например, пероксида водорода H_2O_2 и др. После образования активного центра реакция полимеризации идет самопроизвольно. При насыщении валентности свободного радикала, рекомбинации иона процесс роста цепи прекращается и наступает

обрыв цепи. Он может быть также вызван ингибиторами в результате истощения мономера. В основу данной теории положено учение о цепных реакциях академика Н.Н. Семенова. Образование бирадикалов с двумя свободными валентными электронами можно пояснить на примере:



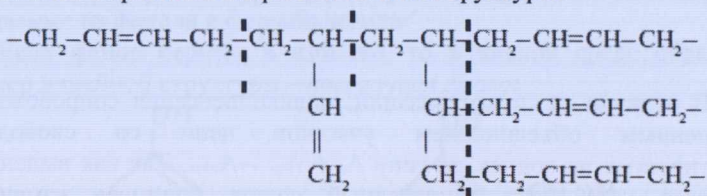
Полимеризация, при которой получают стереорегулярные полимеры, называется *стереоспецифической*. Она осуществляется по ионному механизму, так как активными центрами ее являются ионы, а возбуждается она катализаторами.

Различают катионную и анионную полимеризацию. На последнем механизме основано получение синтетического каучука из дивинила с натриевым катализатором (С.В. Лебедев):



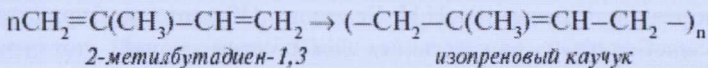
Метод профессора С. В. Лебедева создал экономичный путь производства бутадиена из этилового спирта на основе полимеризации бутадиена по радикальному механизму с участием металлического натрия.

Бутадиеновый каучук имеет хорошую газо- и водонепроницаемость, но вследствие нерегулярной структуры он уступает по эластичности натуральному каучуку. Цис- и транс- звенья его цепи распределены беспорядочно, возможны 1, 4- и 1, 2-типы соединения с образованием разветвленной структуры:

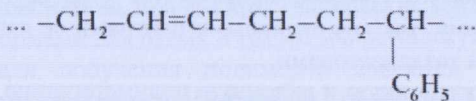


В середине прошлого века разработана технология производства бутадиенового каучука со стереорегулярной линейной структурой. Он вошел в употребление под названием *дивинилового*. При его получении используют металлоорганические катализаторы — алкилпроизводные алюминия с добавками солей титана, циркония и других соединений, что позволяет получить каучук, углеродные цепи молекул которого имеют дисконфигурацию. Подобная реакция с изопреном позволяет

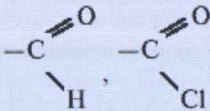
синтезировать изопреновый каучук, близкий по строению и свойствам к природному каучуку:



При участии в полимеризации двух или более мономеров разной структуры образуются сополимеры, свойства которых можно варьировать, выбирая различные мономеры в разных соотношениях. Так, сополимерами дивинила со стиролом является дивинилстирольный каучук, который по свойствам отличается от дивинилового каучука:



Другой путь получения высокомолекулярных соединений – реакции поликонденсации. *Поликонденсация* – это процесс соединения многих молекул, происходящий за счет отщепления от них простых молекул – воды, аммиака, хлористого водорода, двуокиси углерода и т. п. Молекулы исходных веществ при этом должны содержать не менее двух функциональных групп, способных к реакциям обмена. Это такие вещества, как дикарбоновые кислоты, аминокислоты, многоатомные спирты и др. Вид функциональных групп и их число сильно влияют на структуру и свойства продуктов. Реакции протекают при участии таких функциональных групп: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$,

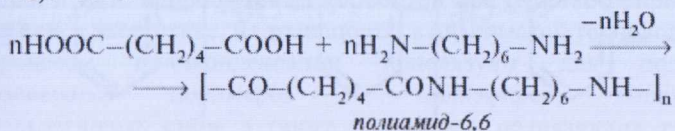


В отличие от полимеризации, поликонденсация сопровождается постепенным объединением участков цепи со свободными валентностями на концах по типу $A_n + A_m \rightarrow A_{n+m}$. Так как выделяются побочные продукты, элементарный состав полимера изменяется. Отличительной чертой поликонденсации является обратимость реакции, протекание ее как с образованием более длинных цепей, так и с их распадом. На распад влияют низкомолекулярные продукты реакции, поэтому их следует удалять для получения весьма длинных цепей полимеров.

Особенностью цепей, полученных в результате полимеризации и поликонденсации из смеси мономеров, должно быть значительное

распределение по длинам, обуславливающее полидисперсность системы, т. е. одновременное существование в одном и том же полимере длинных и коротких цепей. Вследствие деструкции макромолекул поликонденсационные полимеры всегда имеют более низкую молекулярную массу, чем полимеризационные, она обычно не превышает 50 000 а. е. м.

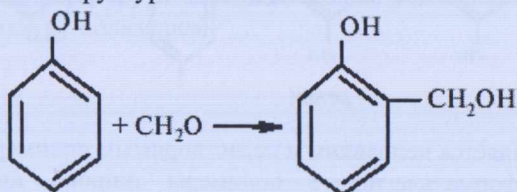
Примером реакции поликонденсации с образованием полиамида-6,6 может служить взаимодействие адипиновой кислоты с диамином $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$:



На основе полиамида-6, 6 получают синтетическое волокно **анид** (найлон). К волокнам с полиамидной группой ($-\text{CO}-\text{NH}-$) относятся также капрон, анид, энант, называемые *полиамидными* волокнами. Полимеры линейного типа (полиамиды, полиэфиры и др.) образуются при поликонденсации, если молекула мономера содержит две функциональные группы ($\text{H}-$, $\text{OH}-$ и т. п.). Если в них имеются три и более функциональные группы, то образуется каркасный полимер с наличием поперечных связей между цепными молекулами. К таким полимерам относятся фенолоформальдегидные, мочевиноформальдегидные и подобные им полимеры (смолы).

Фенолоальдегидные полимеры получают поликонденсацией фенолов с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид и др.). Важное практическое значение приобрели фенолоформальдегидные смолы, получаемые из фенола и формальдегида.

Если фенол берется в избытке, то в кислой среде образуется полимер линейной структуры – **новолачная смола**:



Эпоксидные смолы образуются при сочетании соединений с



эпоксигруппой $\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ O \end{array}$ с фенолами, спиртами и др.

Иониты получают на основе фенолоформальдегидных смол поликонденсацией фенолсульфонокислоты $C_6H_4(OH)SO_3H$ с формальдегидом в кислой среде. Катиониты КУ-2 и др. представляют собой полимер ароматического углеводорода с двумя функциональными группами в бензольном кольце. Большое применение они нашли в виде ионообменных сорбентов при очистке природных и сточных вод, в энергетике, на транспорте, в химической технологии.

Процессы поликонденсации используют для получения многотоннажных полимеров — полиэфиров, полиамидов, фенолоальдегидных смол, а также полимеров, обладающих тепло- и термостойкостью (полиимиды, полиарилаты, полисульфоны), которые применяются в авиационной и космической технике, микроэлектронике, автомобилестроении и других областях техники.

Ступенчатые реакции получения полимеров проводят часто в *расплавах* мономеров при температуре выше 200 °С, иногда в инертной атмосфере, чтобы не допустить деструкцию и другие сопутствующие процессы. При поликонденсации процесс завершают вакуумированием расплава для удаления летучих продуктов. Далее полимер измельчают и перерабатывают в готовые изделия.

Также можно применять *растворы* мономеров (25 °С) и получать продукт межфазной конденсацией с образованием пленки на границе раздела фаз несмешивающихся растворов каждого из реагентов (полиэфиры, полиамиды, полиуретаны).

Выбранный способ существенно влияет на структуру и свойства продуктов. Использование водной среды позволяет упростить технически осуществление процессов синтеза. Необходимо также регулировать температуру и отведение тепла, что влияет на кинетику реакций и структуру полимеров.

Глава 10. Химические основы современных материалов

§1. Основы химии вяжущих веществ

Вяжущими материалами называют вещества минерального и органического происхождения, применяемые для изготовления бетона и растворов, соединения строительных конструкций, гидроизоляции и др. Минеральные вяжущие материалы – порошкообразные вещества, обладающие способностью при смешивании с водой образовывать пластичную массу, затвердевающую в прочное камневидное тело. Основными качественными признаками неорганических (минеральных) вяжущих веществ являются их способность реагировать с водой, образуя тестообразную массу, с течением времени утрачивающую пластичность, возможность формирования изделий и затвердевающую самопроизвольно в атмосферном или водном режиме.

Приведенные данные о классификации вяжущих веществ можно представить в обобщенном виде на рис. 10.1.

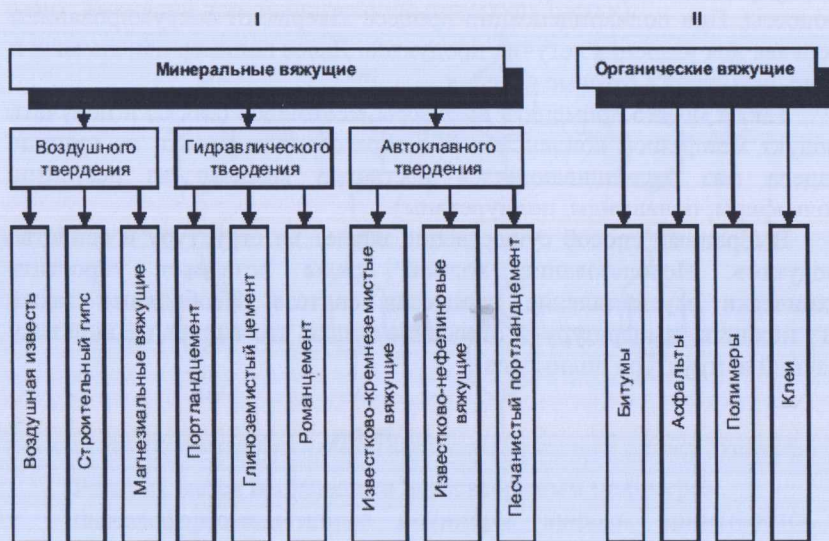


Рис. 10.1 Современная классификация вяжущих материалов

Научно-технический прогресс преобразует нашу жизнь и окружающий нас мир и во всем этом решающую роль играет создание

и использование новых материалов. Среди них значительную роль играют строительные материалы, изготавливаемые на основе вяжущих веществ и материалов. Здесь мы должны четко определить, что такое материалы, в том числе и вяжущие. Материалы – это вещества, полученные из сырья и служащие исходными продуктами, для производства полуфабрикатов производственных и строительных деталей и готовых изделий. Сюда следует отнести металлы, кирпич, полимеры, цемент и др. К материалам, следовательно, можно отнести все то, что преобразуется человеком на базе животного, растительного или минерального сырья с тем, чтобы использовать в качестве исходного вещества для производства продукции, или применить в качестве вспомогательных веществ для проведения производственных процессов. Материалы обладают полезными, нужными потребителям, свойствами, которые определяются их химической и физической природой.

Сырьем для производства вяжущих материалов является природные минералы – известняк, доломит, гипс, глинистые соединения, кварцевый песок, мергели и т. п. материалы. В производстве и использовании вяжущих материалов химические процессы – основные и решающие. Технология их основана на фундаментальных положениях химии кремния и физикохимии силикатов.

§2. Сырье для производства вяжущих материалов

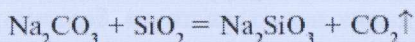
Наша страна обладает большими запасами природного сырья, используемого в промышленности для изготовления вяжущих материалов. Некоторые резервы открываются с применением промышленных методов переработки и повторного использования вторичных сырьевых ресурсов – золы, шлаков и др.

Основная масса вяжущих материалов получается из силикатного сырья, что видно из табл. 10.2. Силикатное сырье имеет ряд преимуществ по сравнению с другими видами – доступно, дешево, возможности его переработки и улучшения весьма перспективны. В РФ и за рубежом проводятся исследования и новейшие разработки по созданию новых высокоэффективных силикатных материалов с внедрением их в производство, что расширяет использование сырьевых запасов страны и способствует экономии других материалов.

кг/м³. В сухом виде каолин имеет вид кусковой породы, жирной на ощупь, при действии воды слабопластичен, почти не набухает.

§3. Силикаты щелочных и щелочноземельных металлов

Силикаты щелочных металлов (натрия, калия), называемые в присутствии воды растворимым стеклом, представляют собой натриевый и калиевый метасиликаты типа M_2SiO_3 , где M – Na, K. Состав натриевого растворимого стекла очень сильно изменяется. Он характеризуется отношением молекулярных долей кремнезема и оксида натрия, называемым модулем (M). Обычно $M = 3$, что отвечает трисиликату $Na_2O \cdot 3SiO_2$. Растворимое стекло получают сплавлением в стекловаренных печах смеси кварцевого песка с карбонатом или сульфатом натрия (или карбонатом калия):



При остывании расплава образуется так называемая силикат-глыба, мало растворимая в воде при комнатной температуре, но хорошо – при 120–170 °С. Его используют для приготовления кислотоупорного цемента, в качестве воздушного вяжущего материала, клея (с добавкой Na_2SiF_6), которым промазывают швы и склеивают строительные изделия для антикоррозионной защиты бетона.

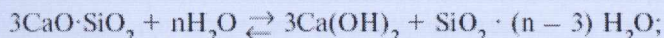
Из силикатов щелочноземельных металлов преимущественное значение имеют силикаты магния и кальция, причем первые из них широко применяют в качестве составной части керамики, глазурей, огнеупоров. Это ортосиликат Mg_2SiO_4 и метасиликат $MgSiO_3$, а также гидросиликаты магния. Они встречаются в природе в виде минералов форстерита, энстатита, талька, серпентина, асбеста. Из последнего делают этернит (кровельный материал), асбоцементные плиты, трубы и другие изделия.

Силикаты кальция – главная составная часть гидравлических вяжущих материалов, входят в состав промышленных стекол и огнеупоров. Их химический состав принято изображать в оксидной форме, то есть в виде оксидов кальция и кремнезема с указанием чисел моль каждого из них. Известны такие безводные силикаты кальция, как трехкальциевый $3CaO \cdot SiO_2$, двухкальциевый $2CaO \cdot SiO_2$ (ортосиликат), однокальциевый $CaO \cdot 2SiO_2$ (метасиликат), трехкальциевый двусиликат $3CaO \cdot 2SiO_2$.

Трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ содержит 73,6 мас.% CaO и 26,4 мас.% SiO_2 , кристаллизуется в виде шестиугольных и прямоугольных табличек, спаянных между собой. Образуется в портландцементном клинкере и металлургических шлаках. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ вследствие большой склонности к реакциям соединения с водой в природе в чистом виде не встречается. Получают его из расплава в смеси с другими веществами, выделяющимися из тройных систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Температурный интервал его стабильности составляет 1250–1900 °С. Для сохранения $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в устойчивом виде прибегают к закалке сплава, то есть резкому его охлаждению.

По отношению к воде и кислотам трехкальциевый силикат не устойчив. В зависимости от pH среды взаимодействие с водой может протекать по одному из указанных направлений:

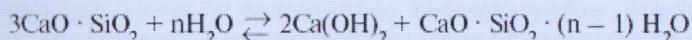
1) для нейтральной среды (pH $\approx$ 7):



2) в насыщенном гидроксидом кальция растворе (pH $\gg$ 10):



3) в растворах с небольшим содержанием гидроксида кальция (pH $\approx$ 10):



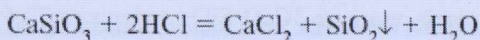
Двухкальциевый силикат, или ортосиликат кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, содержит 65 мас.% CaO и 35 мас. % SiO_2 , состоит из нескольких полиморфных модификаций в интервале 850–2130°С.

В природе ортосиликат кальция встречается в виде минералов бредигита, ларнита.

Структура двухкальциевого силиката представлена анионами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, связанными друг с другом ионами кальция.

Метасиликат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CaSiO_3) содержит 48 мас.% CaO и 52 мас.% SiO_2 , состоит из двух кристаллических форм. Природная модификация его — минерал волластонит, кристаллы которого образованы лентами из кремнекислородных тетраэдров, связанных катионами кальция.

Под действием соляной кислоты происходит разложение волластонита с образованием кремнезема:



Приведенные здесь силикаты кальция являются важнейшими составными частями порошка портландцементного клинкера, смешивая который с водой получают цементное тесто. Добавляя к тесту мелкий заполнитель (песок), приготавливают строительный раствор.

Сталь и бетон имеют одинаковое тепловое расширение и в этом удачно дополняют друг друга. Бетон хорошо сцепляется со стальной арматурой и защищает ее от действия влаги, то есть от коррозии.

§4. Органические вяжущие материалы

Битумы – это вяжущие, состоящие из различных углеводородов и кислородных органических соединений азота и серы. Они растворимы в органических растворителях и подразделяются на: природные и нефтяные, преимущественно используемые в строительстве.

Битумы – сложные органические вяжущие, представляющие собой коллоидные системы, в которых дисперсионной средой являются масла и смолы, а дисперсной фазой – *асфальтены*. В густых и твердых битумах большую часть занимают мицеллы, масло сольватировано последними, вследствие чего они находятся в связанном и неподвижном состоянии. Причем с повышением молярных масс смол, являющихся промежуточной средой, сольватация масла увеличивается. При нагревании смолы растворяются в маслах и способствуют пептизации асфальтенов, вследствие чего соотношение и состав фаз меняются. Масляные фракции битумов состоят из углеводородов со средней молекулярной массой 600 а. е. м. У смол она около 800 а. е. м., и содержание серы и кислорода доходит до 10%, они входят в состав активных групп: OH, NH, SH, COOH. В битумах имеются углеводороды метанового, нафтенного, бензольного рядов и представлены свыше нескольких сот тысяч соединений.

Свойства битумов оценивают по температуре размягчения, твердости и растяжимости, которая характеризует их пластичность и способность связывать минеральные материалы. Пластичность битумов возрастает с увеличением степени дисперсности трудно растворимых асфальтенов и средней молекулярной массы масел и смол. Примеси парафина ухудшают свойства битумов, повышая хрупкость при низкой температуре.

С течением времени происходит медленное изменение свойств битумов – их старение. Хрупкость и твердость битумов при этом возрастают.

По назначению нефтяные битумы в строительстве подразделяют на дорожные, строительные и кровельные, выбирая необходимые марки с требуемым комплексом свойств.

Деготь – продукт, полученный при сухой перегонке твердых топлив, которая проводится при температуре 500–550 °С и, в отличие от высокотемпературной сухой перегонки, называется *первичной смолой*. Сырьем для получения дегтя являются топлива, богатые летучими веществами, образующимися при их сухой перегонке. Они состоят в основном из высокомолекулярных ароматических углеводородов и их производных. В зависимости от исходного твердого топлива различают *торфяной, буроугольный, каменноугольный, сланцевый дегти*.

Асфальт – смесь битума и тонко измельченных минеральных материалов, которые придают им прочность при изменении температуры. Разновидностями природных асфальтов являются горные смолы, асфальтиды, асфальтовые породы. В асфальтовых породах преобладают минеральные вещества типа известняков и песчаников (до 70-80%). Асфальты получают также искусственно путем смешения порошкообразного известняка с битумом, количество которого колеблется в пределах от 13 до 60%.

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные вещества природной нефти, массовый вес которых колеблется в пределах от 600 до 6000 а. е. м. В зависимости от химического состава нефти они могут находиться в виде истинных или коллоидных растворов. Асфальтены в основном состоят из С (80-86%), О (1-9%), N (до 2%), S (0-9%), количество которых зависит от состава нефти. Асфальтены рассматривают как продукты конденсации нефтяных смол. Это темно-бурые порошки, легко растворимые в бензоле, хлороформе, сероуглероде, что используется для выделения их из нефти и нефтепродуктов.

Битумные и дегтевые вяжущие применяются для изготовления асфальтовых и дегтевых растворов и бетонов, кровельных и гидроизоляционных материалов мастик и т. п.

Асфальтовые растворы готовят из смеси нефтяного битума с тонкодисперсными минеральными добавками (известняки, шлаки и т. п.). Их включение в битумы повышает твердость и температуру размягчения раствора. Мелким заполнителем являются кварцевые пески. Асфальтовые растворы водонепроницаемы, атмосферостойки, достаточно прочны и применяются для покрытия тротуаров, нанесения гидроизоляции и защиты от коррозии.

§5. Пластмассы. Состав, классификация и свойства

Пластмассы – такие системы в состав которых входят: связующее вещество (синтетические смолы и др.), наполнители, пластификаторы, катализаторы, стабилизаторы, красители, порообразователи и проч.

Наполнителями являются органические или минеральные материалы. Применение наполнителей позволяет получить требуемые свойства и снижает стоимость материалов из пластмасс. Например, асбест, стекловолокно повышают диэлектрические свойства, теплостойкость пластических масс. Волокнистые наполнители (асбест, целлюлоза, стекловолокно) увеличивают прочность пластмасс. Их добавляя в количестве 40–70% (по массе).

Пластификаторы вводят от 10 до 100% от массы смолы для уменьшения хрупкости и улучшения формования. Эти пластификаторы уменьшают межмолекулярное взаимодействие, как бы разъединяют макромолекулы полимера и облегчают движение их относительно друг друга. Пластификаторы снижают температуру перехода в стеклообразное состояние, повышая пластичность материала и его морозостойкость.

В качестве пластификаторов служат эфиры и ВМС, например синтетический каучук, если они хорошо совмещаются с полимерами.

Некоторые полимерные материалы «стареют» во времени, происходит снижение их прочности, эластичности, повышение хрупкости и т.д. Одни из материалов, например, полистирол быстро стареют, у других, как политетрафторэтилен $[-CF_2-CF_2-]_n$, этого не наблюдается практически совсем. Одной из причин старения является наличие в синтетических смолах непредельных углеводородов. Изменения происходят под действием O_2 атмосферы, тепловой, световой энергии и т. д. и сопровождаются нарушением структуры полимеров, например, переходом линейной структуры макромолекул отдельных термопластов в трехмерную сетку, что уменьшает эластичность и повышает хрупкость материала.

По виду связующих веществ пластмассы можно разделить на четыре класса:

- на основе синтетических смол – продуктов процесса полимеризации;
- на основе синтетических смол – продуктов процесса поликонденсации;
- на основе химически модифицированных природных полимеров;
- на основе природных и нефтяных асфальтов и битумов.

Пластмассы могут быть и без наполнителя, т. е. состоять только из связующего вещества.

По структуре пластмассы также подразделяют на четыре класса:

- ненаполненные (без наполнителя) пластмассы;
- газонаполненные – пено- и поропласты;
- наполненные пластмассы с порошкообразными и коротковолокнистыми наполнителями;
- пластмассы составных структур.

Пластмассами называют материалы, основой которых являются природные или синтетические полимеры (ВМС).

Пластические массы в процессе переработки легко переходят в пластическое состояние и под действием внешних сил принимают заданную форму, устойчиво сохраняя ее. Пластмассы представляют многокомпонентные

Для производства пористых пластмасс в их состав вводят порообразователи (порофоры), например карбонаты, металлы и др.

Одним из ценных свойств пластмасс является их малый объемный и удельный вес, последний в несколько раз меньше, чем у металлов. Некоторые пластмассы очень прочны, особенно с листовыми армирующими компонентами, как у текстолита.

Пластмассы отличаются небольшой теплопроводностью. У легких пористых пластмасс она близка к данным для воздуха в пустотах и порах. Они водостойки и химически стойки к растворам солей и других реагентов, особенно пластмассы на основе политетрафторэтилена, полиэтилена, полистирола, полиизобутилена, поливинилхлорида.

Пластмассы способны хорошо окрашиваться в разные цвета, сопротивляться истиранию, некоторые из них прозрачны и обладают высокими оптическими показателями.

Важным качеством пластмасс является легкость их производственной обработки – применение литья, прессования, сверления, фрезерования, обточки и т. п., также в сочетании с использованием отходов, что повышает экономичность изготовления продукции. Изделия из пластмасс легко свариваются, что позволяет механизировать строительные работы при прокладке трубопроводов и т. п. Пластмассы весьма ценны в качестве гидроизоляционных и газоизоляционных конструкций. Они способны образовывать тонкие и прочные влаго- и газонепроницаемые **полимерные пленки** (полиэтилен в сочетании с пенополиуретаном используют для защиты теплотрасс).

К недостаткам пластмасс следует отнести их небольшую теплостойкость, кроме специальных видов, о которых уже было сказано выше. Малую поверхностную твердость имеют полистирольные и

акриловые пластики, оргстекло. Коэффициент термического расширения у пластмасс значительно выше, чем у стали. Кроме того, они обладают горючестью и пластическим течением, т. е. ползучестью.

Дальнейший прогресс химии и технологии пластмасс состоит в улучшении их термостойкости, механических свойств и устойчивости к старению. Возможности использования этих химических материалов и перспективы их применения в различных областях очень многообещающи и широки.

§6. Применение пластмасс

В последние годы бурно растет производство пластических масс, и это связано с широким использованием во всех отраслях промышленности. В электротехнике, компьютерной- и телевизионной технике пластические массы используются как материалы для электроизоляции и изготовления корпусов приборов и установок. Полиэтилен, полистирол и политетрафторэтилен применяются для высокочастотной и ультравысокочастотной изоляции.

В машиностроении широко используются детали и узлы из пластмассовых материалов. Многие детали автомобиля, включая капот, крыло, а иногда кузов изготавливают из пластика и стеклопластика.

Судостроительная промышленность использует пластические массы в больших количествах в качестве конструкционного, электро- и теплоизоляционного материала.

В оптической промышленности дорогие сорта силикатного стекла успешно заменяются органическим более дешевым, легким и небьющимся.

В сельском хозяйстве пластмассовыми пленками покрывают парники, защищают зерно и овощи от атмосферных осадков и используют в многих других целях.

Традиционными строительными материалами являются бетон, дерево, железо и алюминий. Доля пластмасс пока еще невелика, но тенденция к повсеместному ее увеличению наблюдается повсюду. Однако перевес минеральных материалов пока сохранится и в дальнейшем. Стекла, окна, рамы, устойчивые к внешним воздействиям, трубы из поливинилхлорида, усиленные жестким пенопластом, для сетей водопровода и канализации, трубопроводы для транспортировки газа под давлением и агрессивных химических соединений – с этой целью применяют полиэтилен, полипропилен, полиэферы, полибутилен. Для заполнителей швов и герметизации зазоров между

бетонными деталями используют полиуретаны, силиконы, акрилаты, эпоксидные смолы. С помощью тиопластов можно уплотнять швы на фасадах зданий из стали и алюминия, “склеивать” блоки мостов и дорожек аэродромов. Во внутренней отделке зданий роль пластмасс очень существенна. Это и облицовка стен и перекрытий, покрытия для пола, занавеси, мебель, обои.

Важную роль в технике и хозяйстве играют полимерные волокнистые материалы, которые по объему производства доминируют над природными (хлопок, лен, шерсть). Они имеют не только бытовое назначение, но и для изготовления технической продукции: ткани для тары, транспортных лент, обмотки шлангов, брезентов и проч., создание конструкций, в которых волокна выполняют функции армирующих, изоляционных, фильтрующих и других материалов.

§7. Композиционные материалы

Современное развитие производства требует широкое использование новых материалов с высокими эксплуатационными параметрами. В числе таких композиционные материалы (КМ), этот термин часто встречается в материаловедении, машиностроении, самолетостроении, медицине и других отраслях промышленности.

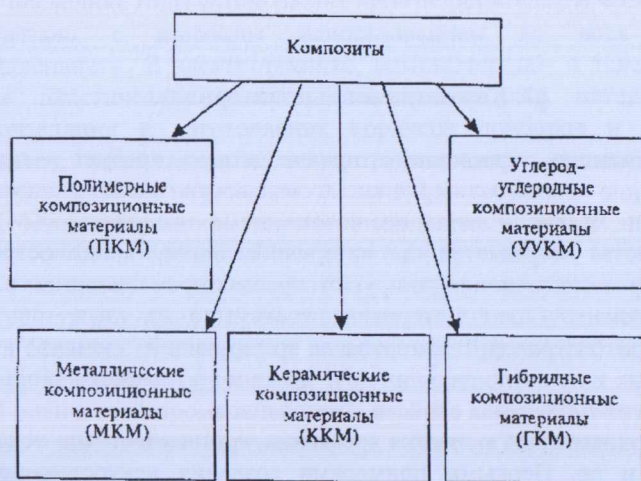
Композиты - это материалы, состоящие из двух или более компонентов (матричный материал и армирующий элемент) хорошо совместимых и не поглощающих друг друга и обладающие свойствами, отличными от суммарных свойств компонентов.

Природными КМ являются древесина, кости животных, некоторые минералы и др. Первыми примерами создания искусственных КМ можно считать появление железобетона и стеклопластиков. Следует отметить при этом, что древние египтяне строили речные суда из тростника, пропитанного горной смолой. Искусственные КМ характеризуются рядом отличительных признаков:

- состав, форма и распределение компонентов материала запроектированы;
- материал не встречается в природе, создан человеком;
- материал состоит из двух или более компонентов, различающихся по химическому составу и разделенный выраженной границей;
- свойства материала определяется каждым из его компонентов, которые в связи с этим должны присутствовать в достаточно больших количествах;

- материал обладает такими свойствами, которых не имеют его компоненты, взятые в отдельности;
- материал неоднороден в микромасштабе и однороден в макромасштабе.

Наиболее часто используется классификация КМ, на основе материаловедческого признака. На рис.7.1 приведен вариант разделения композитов по типу матричного материала.



Важнейшая особенность производства современных композиционных материалов заключается в том, что, как правило, композит и технология его изготовления разрабатываются для использования в конкретной конструкции.

Металлические композиционные материалы (МКМ) – это очень большой класс материалов. Их различают по агрегатному состоянию матричного материала и способа производства твердофазные, жидкофазные, газо- и парофазные а также комбинированные МКМ.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используемые в промышленности материалы с хорошо отработанной технологией производства, который включает в себе следующие операции:

- подготовка армирующего наполнителя;
- приготовление полимерного связующего;
- совмещение матрицы с арматурой;
- формообразование детали;
- отверждение связующего;
- механическая доводка детали;
- контроль качества детали

Углерод–углеродные композиционные материалы (УУКМ) – один из наиболее известных современных композитов. Они самые перспективные для изготовления конструкций, работающих при высоких температурах. В зависимости от среды углерод–углеродные материалы сохраняют работоспособность от 773К (кислая среда) до 3270К (инертная среда). Они способны выдерживать перепад температур, достигший 1000 К/см.

Керамические композиционные материалы (ККМ) имеют керамическую матрицу и содержат металлическую или неметаллическую волокнистую арматуру. Они используются для изготовления конструкций ядерных силовых установок, высокотемпературных подшипников, антенн обтекателей летательных аппаратов и др.

Гибридные композиционные материалы (ГКМ) содержат разнородные матрицы и волокна. В связи с этим КМ состоящие из двух и более матричных компонентов, отделенных друг от друга поверхностями раздела, называют полиматричными или гетероматричными. Если в композите с матрицей одного типа присутствуют разнородные по составу армирующие компоненты, такой гибридный материал называется полиармированным или поливолоконным

Глава 11. Методы анализа химических веществ

§1. Основные понятия и представления

К концу XX века в литературе по химии было известно около 10 млн химических соединений и число их ежегодно увеличивалось почти на полмиллиона, что составляет приблизительно одно соединение в минуту. При таком многообразии химикатов для надежного обеспечения экологической безопасности окружающей среды необходим строгий учёт, регистрация и идентификация всех химических соединений. *Химическая идентификация* – это установление вида и состояния молекул, ионов, радикалов, атомов и др. частиц на основе сопоставления экспериментальных данных с соответствующими справочными данными для известных частиц. Эту задачу решает аналитическая химия – методами качественного и количественного анализа проводится обнаружение вещества, качественный и количественный состав компонентов анализируемого образца и идентификация соединения. Качественный анализ всегда предшествует количественным определениям. В аналитической химии различают методы разделения, определения (обнаружения) и гибридные, сочетающие методы первых двух групп. Методы определения подразделяют на химические методы анализа (основаны на химических реакциях), инструментальные или физико-химические (базируются на физических явлениях) и биологические методы анализа (используют отклики организмов на изменения в окружающей среде).

По массе вещества, взятого для анализа, различают макрометоды ($m_{\text{пробы}} > 0,1 \text{ г}$), полумикрометоды (0,01-0,1 г), микрометоды (0,001 – 0,01 г), субмикрометоды (0,1-1 мг) и ультрамикрометоды ($> 0,1 \text{ мг}$).

Практически все методы определения основаны на зависимости количественно доступных измерению свойств от состава вещества. Это конкретное свойство вещества называется аналитическим сигналом (или аналитическим признаком).

Аналитический сигнал – визуально-наблюдаемое или инструментально-фиксируемое изменение свойств веществ (фазовые состояния, оптические, электрохимические и др.) вступающих в химические реакции, т.е. любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции.

Примеры аналитических сигналов качественного анализа

1. Образование или растворение осадка с определенными свойствами – цветом, растворимостью в растворителях, формой кристаллов и т.д., например:

$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2\downarrow$, осадок ярко-желтого цвета, при перекристаллизации образующий золотисто-желтые кристаллы;

$\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{HgI}_2\downarrow$ осадок ярко красного цвета;

$\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – растворение с образованием бесцветного раствора.

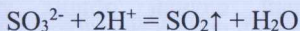
2. Появление, изменение, исчезновение окраски раствора (цветные реакции) например:

$\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – образование раствора лазурно-синего цвета;

$\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$ – образование раствора кроваво-красного цвета;

$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$
бесц. фиолет. темно-зелен.

3. Выделение газа с характерным запахом или окраской:



4. Реакция образования кристаллов строго определенной формы (микрористаллические реакции).

5. Реакции окрашивания пламени.

На практике устанавливают связь между свойством (аналитическим сигналом) и составом вещества, т.е. проводят качественный анализ и идентифицируют вещество, разрабатывают способы регистрации аналитических сигналов и устраняют помехи со стороны других компонентов. Величину аналитического сигнала переводят в единицы, характеризующие измеряемые свойства компонентов (масса, объем, светопоглощение, оптическая плотность, интенсивность спектральной линии, высота полярографической волны и т.д.). Измеренную величину аналитической системы используют для проведения количественного анализа вещества.

Анализ неизвестного вещества проводят в определенной последовательности, при которой то или иное вещество идентифицируют после обнаружения и удаления мешающих анализу

раствора – одни реакции выполняют при комнатной температуре или даже при охлаждении, другие – только при нагревании.

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью или пределом обнаружения (ПО). Пределом обнаружения (чувствительности) называют такое наименьшее содержание определяемого иона, при котором его можно обнаружить с помощью данной реакции с достаточной достоверностью. Различают концентрационный ПО – минимально определяемая концентрация – г/см³ и массовый ПО – открываемый минимум – мкг.

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее предел обнаружения. Применяя специфические и высокоселективные реакции, можно обнаружить ионы дробным методом, т.е. непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора независимо от содержания в нем других ионов. В этом случае не имеет значения порядок обнаружения отдельных ионов. При невозможности определить ионы дробным методом (отсутствие специфических реакций) разрабатывают определенную последовательность реакций, представляющую собой *систематический анализ*. В этом случае к обнаружению каждого иона приступают после того, как все другие мешающие его определению ионы будут предварительно удалены из раствора. При систематическом анализе наряду с реакциями обнаружения отдельных ионов прибегают также к реакциям отделения их друг от друга, используя различную растворимость соединений разделяемых ионов. При систематическом анализе ионы выделяют из сложной смеси не по одиночке, а целыми группами, пользуясь их одинаковым отношением к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*.

В количественном анализе также применяют различные методы – химические и инструментальные (физические и физико-химические).

Химические методы анализа

Классическими (химическими) методами называют гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы. Эти методы широко применяются в практике химического анализа. Основными достоинствами химических методов анализа являются простота выполнения и достаточно высокая точность. К недостаткам химических методов анализа относятся: большая продолжительность и высокий предел обнаружения ($10^{-1} - 10^{-2}\%$).

Весовой (гравиметрический) метод анализа

Сущность метода заключается в получении трудно растворимого соединения, в которое входит определяемый компонент. Для этого навеску вещества растворяют в том или ином растворителе, а затем

осаждают с помощью реагента, образующего с анализируемым соединением практически нерастворимое соединение. После перевода определяемого вещества в осадок его отделяют, отфильтровывают, высушивают, прокаливают и, после охлаждения, взвешивают. Многие осадки необходимо взвешивать после высушивания при определенной температуре. По массе вещества находят массу определяемого компонента и проводят расчет его массовой доли в анализируемой навеске. Гравиметрический метод считают самым надежным и используют для оценки надежности других методов. Одним из основных недостатков гравиметрического метода является его трудоемкость и относительно большая продолжительность.

Объемные (титриметрические) методы анализа

При титриметрических методах содержание исследуемого вещества определяют по объему (массе) раствора реагента, израсходованного в реакции с данным соединением, т.е. измерение массы (взвешивание) заменяют измерением объема. При этом к раствору исследуемого вещества или части раствора постепенно прибавляют раствор точно известной концентрации до тех пор, пока вещество не прореагирует полностью. Этот процесс называется *титрованием*.

Момент полного связывания исследуемого соединения – *точку эквивалентности* находят, например, по изменению окраски раствора, или по каким-либо другим признакам. Раствор, которым титруют (титрант) и который имеет определенную концентрацию, называется *стандартным* (титрованным).

Часто применяют реакции кислотно-основного титрования; реакции, продуктом которых является малорастворимое соединение (осадительное титрование), очень важны для аналитической практики окислительно-восстановительных реакций. Быстро развиваются комплексометрические методы титрования, в основу которых положены реакции комплексообразования.

Основными преимуществами методов титрования перед гравиметрическим методом являются простота, экспрессность, доступность и возможность автоматизации. Однако по точности титриметрические методы уступают гравиметрическим методам.

§3. Инструментальные методы анализа

Эти методы анализа используют зависимость между физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Физические свойства измеряются с помощью приборов – «инструментов» – отсюда их название. Достоинства этих методов: возможность автоматизации, низкий предел обнаружения ($1 \cdot 10^{-9}$ мкг) и малая предельная концентрация – до 10^{-12} г/см³, высокая чувствительность, высокая селективность, малая продолжительность. Недостатки: воспроизводимость хуже классических методов, погрешности $\pm 5\%$ (в классических методах 0,1-0,5%), сложность аппаратуры и ее высокая стоимость.

Физические методы анализа

Эти методы основаны на использовании физических свойств вещества от их химического состава. Наиболее распространены следующие физические методы анализа:

1. *Спектральный анализ* – основан на исследовании спектров поглощения и испускания исследуемого вещества. Таким методом установлен состав Солнца и звезд. По интенсивности характеристических спектральных линий судят о количественном составе. Преимущества метода: низкий предел обнаружения, экспрессность, для анализа требуется небольшая масса вещества, возможность проведения анализа на расстоянии. Например, натриевый пояс Земли, который находится на расстоянии 80 км от поверхности, был обнаружен этим методом. Однако по точности он уступает классическим методам. Приборы: спектрометры, спеклоскопы, спектрографы и фоторегистрирующие квантометры.

2. *Люминесцентный анализ* – основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Эти методы, обладая очень низким пределом обнаружения, оказались весьма эффективными при анализе редких и рассеянных элементов, высокочистых веществ.

3. *Рефрактометрия* – зависимость показателя преломления от концентрации. Преломление (рефракция) – изменение направления прямолинейного распространения при переходе из одной среды в другую, при этом происходит взаимодействие света со средой. Рефрактометрия – измерение преломления света, которое оценивается величиной показателя преломления. Метод отличается простотой выполнения, высокой точностью и поэтому находит широкое применение, например, при определении содержания жиров в пищевых

продуктах (зерно, зернобобовые и продукты их переработки, хлебобулочные изделия и т.д.).

4. *Денсиметрия* – зависимость плотности от концентрации. Определение проводят с помощью прибора - денсиметра. Имеются таблицы зависимости концентрации от плотности раствора различных кислот, оснований и солей.

5. *Рентгеноструктурный анализ* – для исследования веществ используют рентгеновские лучи (анализ сплавов, металлов, строительных материалов).

6. *Магнитная спектроскопия*. В последнее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашли широкое применение в аналитической химии. ЯМР – основан на использовании обусловленного ядерным магнетизмом резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемым веществом; ЭПР – использование явления резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле.

7. *Атомно-абсорбционный метод* – основан на способности атомов металлов в газах пламени поглощать световую энергию при определенном значении длины волн. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять примеси до $10^{-12}\%$. Около 70% элементов периодической системы Д.И.Менделеева определены этим методом. Одна из японских фирм изготавливает прибор, позволяющий одновременно определять 71 элемент.

Физико-химические методы анализа

Физико-химические методы анализа основаны на изменении физических свойств исследуемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций. Обычно этот анализ проводят титрованием. В основе термометрического титрования – изменение температуры в процессе титрования реакционной смеси, находящейся в термически изолированном сосуде.

Радиометрическое титрование – изменение радиоактивности исследуемой системы в процессе протекания аналитической реакции.

Используют также электрохимические, оптические, хроматографические методы анализа. Особенно велика роль физико-химических методов анализа в экологическом мониторинге. Лишь современные методы анализа, как спектроскопические, электрохимические, хроматографические и другие позволяют достичь необходимых низких пределов обнаружения, высокой чувствительности и избирательности определений.

Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на регистрации электрических параметров системы (аналитических сигналов), изменяющихся в результате протекания химических реакций. Принята следующая классификация этих методов:

1. Классификация, учитывающая природу электронной энергии в системе. Различают две группы методов:

а) методы без наложения внешнего потенциала. Здесь источник электрической энергии - сама электрохимическая система (гальванический элемент). К таким методам относятся потенциометрические методы;

б) методы с наложением внешнего потенциала - кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

2. Классификация по способу применения - прямые и косвенные методы:

а) прямые методы измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе: прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т.д.

б) косвенные методы - это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое титрование, амперометрическое титрование и т.д.).

Развитию и усовершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении.

Вольтамперометрия - метод основан на использовании явления поляризации микроэлектрода, на получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. При вольтамперометрии использует два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью и неполяризуемый электрод сравнения. Если рабочим электродом является ртутный капельный электрод, то метод анализа называется полярографическим.

Впервые полярография была применена к анализу неорганических соединений. В настоящее время вольтамперометрия нашла широкое применение в биохимии, исследовании и анализе полимеров, определении примесей в чистых материалах. Использование неводных и смешанных растворов расширило возможности этого метода при анализе и исследовании органических веществ и полимеров, нерастворимых в воде.

Оптические (спектральные) методы анализа - основаны на использовании электромагнитного излучения атомами или молекулами исследуемого вещества или на взаимодействии этого излучения с веществом. По характеру взаимодействия излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и по способу измерения различают: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

1. Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения (света):

- спектрофотометрический анализ - основан на определении спектра поглощения или измерения светопоглощения при строго определенной длине волны (γ); эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;

- фотоколориметрический анализ - основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнения ее с интенсивностью окраски стандартного раствора.

2. Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощения света в результате светорассеяния (турбидиметрия).

3. Люминесцентный анализ основан на измерении вторичного излучения, возникшего в результате взаимодействия излучения с исследуемым веществом. При облучении ультрафиолетовым светом вещество дает вторичное излучение.

Наибольший практический интерес находят методы первой группы.

Современная лаборатория по контролю окружающей среды включает множество вариантов оптических методов анализа, которые отличаются следующими преимуществами:

- сравнительно низкий предел обнаружения,
- избирательность,
- возможность анализировать смесь компонентов,
- достаточная точность,
- доступность и простота аппаратуры,
- возможность автоматизации.

В последнее время в аналитической практике используют гибридные методы анализа, в которых органически объединено предварительное разделение, концентрирование и последующее определение компонентов тем или иным методом, что реализуется в одном компактном приборе. Типичным примером таких методов является хроматографическое разделение Cu^{2+} и Fe^{3+} - ионов и последующее количественное определение Cu^{2+} - титриметрическим, а

Fe^{3+} - фотометрическим методом. Достоинство этих методов: высокая степень разделения, относительная простота, низкий предел обнаружения, возможность автоматизации. Тенденция развития аналитической химии – дальнейшая автоматизация с применением компьютеров и внедрением физических методов, отличающихся экспрессностью, хорошими метрологическими характеристиками, высокой разрешающей способностью, возможностью одновременного определения нескольких компонентов.

§4. Биологические методы анализа

В некоторых случаях обнаружение токсичных химических веществ (ТХВ) может быть достигнуто с помощью визуального контроля за состоянием окружающей среды, что заключается в наблюдении и выявлении негативных изменений в биоте (окружающей среде). В основе визуального контроля - способность биоты реагировать на воздействие химических веществ путем изменения свойств, структуры или других характеристик. Визуальный контроль не требует специального оборудования, прост в исполнении, поэтому доступен повсеместно. В качестве биоиндикаторов при визуальном контроле используются растения, животные, рыбы, насекомые и т.д., при этом выбор индикаторного организма зависит как от типа определяемого вещества, так и от вида контролируемого объекта окружающей среды (ОС).

Для выявления присутствия токсикантов в воздухе целесообразно использовать растения-биоиндикаторы, так как в сравнении с животными их интенсивность газообмена более чем на порядок выше. Закрепленность на месте делает растения-биоиндикаторы пригодными и для контроля содержания ТХВ в почве. В основном, растения отрицательно реагируют на ТХВ. В зависимости от длительности и интенсивности воздействия ТХВ наблюдаются нарушения физиологических функций растений, угнетается работа ферментативных систем, повреждаются и отмирают отдельные группы клеток. Отсюда внешними проявлениями воздействия ТХВ могут быть:

- загрязнение поверхности листьев;
- изменение окраски или появление хлоротных пятен;
- опадание листвы в нетрадиционный период;
- депрессия роста и изменение морфологических признаков;
- гибель растения.

Наиболее чувствительными к воздействию токсикантов являются болотная растительность, одуванчик, крапива, гречиха, хвойные деревья, клен, дуб, бузина. Среднюю восприимчивость проявляют большинство лиственных деревьев: береза, осина, калина, липа. Тополь, боярышник и кустарниковая растительность характеризуются наибольшей устойчивостью к токсикантам.

Наблюдение за водной флорой и фауной может помочь выявить наличие ТХВ в водной среде. При этом внешними проявлениями отравления рыб ТХВ могут быть: появление язв на коже, эрозия плавников, аномалии скелета, новообразования в тканях и гибель.

Выбор животных для наблюдения за состоянием ОС ведется, исходя из следующих требований: короткие циклы размножения, многочисленность, постоянная связь с антропогенной средой. Этим требованиям отвечают такие группы животных, как почвенная мезо- и микрофауна (дождевые черви, божьи коровки), мышевидные грызуны и некоторые домашние животные (кролики и др.). Появление в объектах ОС (почве, растительности, воде и др.) токсиканта может вызвать следующие отклонения от нормы у животных-индикаторов:

- изменение поведенческих реакций;
- появление в нетрадиционных местах обитания;
- аномалии в жизненных циклах;
- изменение морфологических признаков;
- болезнь и гибель.

Характер ответных реакций биоиндикаторов определяет ряд факторов:

- тип и концентрация ТХВ;
- уровень чувствительности и специфичность биоиндикатора;
- экологическая обстановка и т. д.

Пример: нитраты (NO_3^-) в организме человека превращаются в нитриты (NO_2^-), которые являются фактором, вызывающим сахарный диабет. Наличие нитратов в органах растений безвредно.

Следует учитывать, что некоторые виды растений и животных (насекомых) адаптируются к действию ТХВ (моль - нафталин, колорадский жук - инсектициды и т. д.).

Надежная классификация живых биоиндикаторов и создание их универсальной системы для всех антропогенных соединений невозможны из-за влияния природных условий.

Так, в степи и пустыне все почвенные животные обитают в толще почвы, и поэтому они в очень малой степени контактируют с загрязняющими атмосферу веществами. В то же время, в зоне тундры, где вся жизнь беспозвоночных сосредоточена на поверхности почвы,

почти любое антропогенное воздействие на атмосферу может привести к катастрофическим последствиям для растений и животных.

Следует отметить еще одну особенность, проявляющуюся при использовании биоиндикаторов. Сложность механизмов поглощения и действия ТХВ на биоиндикаторы с учетом уровня чувствительности последних позволяет лишь оценить время их отклика. По существующим данным, о реакции биоиндикаторов судят по характеру наблюдаемых изменений не ранее двух-трех суток после действия ТХВ.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование визуального контроля за состоянием ОС в целях раннего выявления ее загрязнения ТХВ имеет ряд ограничений. Однако в некоторых случаях его применение целесообразно:

- при попадании в ОС ТХВ в больших концентрациях, вызывающих быстрый отклик биоиндикаторов;
- в отсутствии систематического физико-химического контроля визуальный контроль позволит принять меры по уменьшению опасности для здоровья людей.

Помимо внешних признаков изменения биоиндикаторов, следует обращать внимание на метеорологические аномалии (осадки, давление, температуру и т.д.) и др. Визуальный контроль не может и не должен заменять контроль с помощью биологических и физических методов.

Тесты для самоконтроля

I. Аналитическая химия – это:

1. Наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ;
2. Наука о способах разделения и концентрирования смеси веществ;
3. Наука о способах выделения веществ в чистом виде;
4. Наука о способах очистки веществ.

II. Идентификация – это:

1. Обнаружение химических веществ в составе смеси;
2. Установление тождества (идентичности) неизвестного химического соединения с известным путем сравнения их физических и химических свойств;
3. Определение массы или концентрации вещества в смеси;
4. Выделение вещества из смеси в чистом виде.

III. Метод, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы в виде соединения точно известного состава:

1. Микроанализ;
2. Титриметрический;

3. Неорганический; 4. Гравиметрический.

IV. При обнажении натриевого «пояса» Земли использовали:

1. Хроматографический метод; 2. Метод осаждения;

3. Спектральный метод; 4. Метод экстрагирования.

V. Основой полярографии как вида электрохимических методов анализа является:

1. Измерение электропроводности анализируемых растворов, изменяющейся в результате химической реакции;

2. Измерение объема раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с данным объемом определенного вещества;

3. Измерение силы тока, изменяющееся в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов имеет очень малую поверхность;

4. Изучение эмиссионных спектров элементов анализируемого вещества.

Итоговый тестовый контроль по курсу

Тест 1. Место химии в системе естественных наук. Материя, ее виды и структурные уровни организации

I. Химия принадлежит к группе научных дисциплин:

1. Естественнаучные;
2. Гуманитарные;
3. Технические;
4. Социальные;
5. Философские.

II. Химия изучает:

1. Ядерные реакции;
2. Химические элементы;
3. Химические вещества и их превращения;
4. Квантовую теорию поля;
5. Законы сохранения энергии.

III. Физическое поле, это:

1. Вид материи, дискретные частицы которого не имеют массы;
2. Электромагнитное излучение;
3. Поле, частицы которого обладают только корпускулярными свойствами;
4. Гравитационное поле;
5. Поле, частицы которого обладают только волновыми свойствами.

IV. Фотон – это:

1. Макрочастица вещества;
2. Элементарная частица поля;
3. Частица, обладающая только волновыми свойствами;
4. Квант электромагнитного излучения;
5. Частица, обладающая только корпускулярными свойствами.

V. К элементарным частицам на современном уровне знаний относятся:

1. Протоны;
2. Нейтроны;
3. Атомы;
4. Кварки;
5. Атомные ядра;
6. Лептоны;
7. Электроны.

VI. Общенаучное определение вещества как вида материи:

1. Химические элементы и химические вещества;
2. Вещество – вид материи, дискретные частицы которого имеют массу;
3. Горные породы, минералы;
4. Вид материи, дискретные частицы которых не имеют массы.

VII. К структурным уровням организации материи в неживой природе относятся:

1. Экосистемы;
2. Элементарные частицы;
3. Биоценозы;

4. Атомные и молекулярные частицы;
5. Кристаллы, минералы, горные породы;
6. Звёздные системы, Галактики, Вселенная;
7. Виды и популяции.

VIII. Элементарный уровень организации живой материи:

1. Нуклеиновая кислота; 2. Клетка; 3. Белок;
4. Ген; 5. Организм; 6. Вирус.

IX. К основным уровням организации живой материи относятся:

1. Популяционно-видовой; 2. Психологический;
3. Клеточный; 4. Биосферный;
5. Онтогенетический; 6. Вирусы.

X. Электрон - это:

1. Составная часть атомов;
2. Элементарная частица;
3. Стабильная частица, относящаяся к классу адронов;
4. Нестабильная частица, относящаяся к классу лептонов;
5. Частица, которая обладает корпускулярными и волновыми свойствами;
6. Частица, которая не участвует в слабом и гравитационном взаимодействиях.

Тест 2. Некоторые основные понятия современной химии

I. Химический элемент – это вид атомов:

1. С одинаковым зарядом ядра;
2. С одинаковой атомной массой;
3. Образующих простые вещества;
4. Образующих сложные вещества.

II. Наиболее распространенными элементами в земной коре являются:

1. Азот, водород, углерод, сера;
2. Кислород, кремний, алюминий, железо;
3. Гелий, йод, фосфор, углерод;
4. Водород, углерод, цинк, медь.

III. В настоящее время число известных химических элементов составляет:

1. 62; 2. 106; 3. 118; 4. 125.

IV. Биогенные элементы – это элементы, содержащиеся:

1. В земной коре;
2. В живых организмах и выполняющие там определенные функции;
3. В почве;

4. В водах Мирового океана.

V. Химическое вещество – это:

1. Вид материи, имеющей определенный состав, строение и характерные физические и химические свойства;
2. То, из чего состоят физические тела;
3. Воздух, вода морей и океанов;
4. Дистиллированная вода.

VI. К простым веществам относятся:

1. Воздух; 2. Вода; 3. Кислород;
4. Азотная кислота; 5. Сера.

VII. Аллотропия – это:

1. Свойство атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллах;
2. Явление существования одного и того же химического элемента в виде нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам;
3. Способность некоторых веществ существовать в состояниях с различной кристаллической структурой
4. Явление, при котором могут существовать несколько веществ, имеющих один и тот же состав и одну и ту же молекулярную массу, но различное строение молекул.
5. Разновидности атомов одного элемента с одинаковым зарядом ядра, но с разными массовыми числами.

VIII. Ядра атомов химических элементов состоят из:

1. Протонов; 2. Нейтронов; 3. Электронов;
4. Протонов и нейтронов; 5. Позитронов;
6. Протонов и позитронов; 7. Нейтронов и позитронов.

IX. Атом - это:

1. Элементарная частица мироздания;
2. Электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов;
3. Мельчайшая составляющая часть всех веществ;
4. Электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженных протонов и отрицательно заряженных электронов;
5. Совокупность протонов, электронов и нейтронов.

X. Радикалами не являются:

1. Атом натрия; 2. Молекула кислорода; 3. Атом серы;
4. Молекула воды; 5. Молекула азота; 6. Атом кальция.

Тест 3. Вещества и их превращения. Классификация химических реакций

I. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое представляет собой:

1. Химическое явление;
2. Биологическое явление;
3. Физическое явление;
4. Ядерный процесс.

II. Существенное отличие химических процессов от физических:

1. Состав вещества не меняется;
2. Изменяется состав ядер элементов;
3. Происходит изменение состава веществ;
4. Выделение или поглощение тепла.

III. Горение веществ, ржавление металла, брожение – это:

1. Биологические процессы;
2. Химические процессы;
3. Физические процессы;
4. Ядерные процессы.

IV. К признакам химических реакций относятся:

1. Изменение окраски вещества;
2. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое;
3. Образование осадка;
4. Выделение газа;
5. Ионизирующее излучение;
6. Растворение осадка;
7. Изменение запаса энергии.

V. Естественная радиоактивность – это:

1. Испускание α , β , γ - частиц нестабильными ядрами;
2. Самопроизвольная ядерная реакция, сопровождающаяся губительным для всего живого радиоактивным излучением;
3. Реакция взаимодействия атомных ядер с другими ядрами и мелкими частицами;
4. Химическая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества энергии;
5. Реакция взаимодействия ядер изотопов легких элементов с выделением энергии и образованием одного ядра более тяжелого элемента.

VI. Реакция обмена – это реакция, в которой:

1. Из одного химического соединения образуется несколько новых;
2. Атомы простого вещества замещаются атомами одного из элементов в сложных веществах;
3. Два сложных вещества обмениваются своими составными частями с образованием двух новых сложных веществ;
4. Новое соединение образуется из двух или нескольких исходных.

VII. К реакции замещения относятся:

1. $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$;
2. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
3. $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$;
4. $\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow$;
5. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$;
6. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$

VIII. Главное отличие ядерных превращений от химических:

1. Изменение состава вещества;
2. Изменение состава ядер атомов;
3. Изменение агрегатного состояния вещества;
4. Наличие излучения;
5. Изменение агрегатного состояния;
6. Выделение тепла.

IX. При экзотермической реакции происходит:

1. Поглощение тепла;
2. Выделение тепла;
3. Изменение степени окисления атомов элементов реагирующих веществ;
4. Изменение скорости ее протекания;
5. Выделение газов;
6. Образование осадка.

X. Реакция взаимодействия гидроксида бария с серной кислотой является реакцией:

1. Замещения;
2. Нейтрализации;
3. Обмена;
4. Гидролиза;
5. Соединения;
6. Окисления-восстановления;
7. Обратимой.

Тест 4. Периодический закон Д.И.Менделеева и периодическая система химических элементов

I. Основоположителем системного подхода в химии является:

1. А.Л.Лавуазье;
2. А.М.Бутлеров;
3. Д.И.Менделеев;
4. М.В.Ломоносов;
5. А.Авогадро;
6. Д.Пруст.

II. Порядковый номер элемента в периодической системе обозначает:

1. Число электронов на внешнем уровне;
2. Заряд ядра атома;
3. Относительную атомную массу элемента;
4. Число энергетических уровней в атоме;
5. Число электронов в атоме.

III. Число рядов в периодической системе (короткопериодный вариант)

1. Семь;
2. Восемь;
3. Десять;
4. Девять;
5. Шесть.

IV. Число элементов в шестом периоде:

1. 32; 2. 18; 3. 8; 4. 46; 5. 54.

V. Число элементов в главной подгруппе пятой группы:

1. Три; 2. Четыре; 3. Пять; 4. Восемь; 5. Шесть.

VI. Число групп в периодической системе (длиннопериодный вариант):

1. 8; 2. 14; 3. 18; 4. 24.; 5. 32.

VII. К p-элементам относятся:

1. Последние шесть элементов каждого периода;
2. Лантаноиды;
3. Все элементы малых периодов;
4. Первые два элемента каждого периода;
5. Актиноиды.

VIII. К d-элементам относятся:

1. Лантаноиды; 2. Актиноиды; 3. Все элементы больших периодов;
4. По 10 элементов больших периодов, расположенных между двумя первыми элементами и последующими шестью p-элементами;
5. Щелочные металлы.

IX. К f-элементам относятся:

1. Группа галогенов; 2. По 14 лантаноидов и актиноидов;
3. Все металлы; 4. Халькогены;
5. Все металлы; 6. Радионуклиды.

X. Электронная конфигурация атома элемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Назовите порядковый номер элемента, название, обозначение и группу, в которой он находится (короткопериодная система):

1. 11, натрий Na, 1A группа;
2. 8, кислород O, VIA группа;
3. 25, марганец Mn, VIIБ группа;
4. 15, фосфор P, VA группа.

Тест 5. Химическая связь и строение молекул

I. При образовании химической связи полная энергия системы:

1. Повышается;
2. Понижается;
3. Остается неизменной;
4. Изменяется периодически.

II. К основным типам химической связи относятся:

1. Водородная;
2. Ковалентная;
3. Межмолекулярная;
4. Ионная;
5. Металлическая.

III. В молекуле аммиака NH_3 химическая связь:

1. Ионная;
2. Ковалентная неполярная;
3. Ковалентная полярная;
4. Водородная;
5. Межмолекулярная.

IV. Ионную связь можно еще назвать:

1. Атомной;
2. Ковалентной;
3. Электровалентной;
4. Электростатической;
5. Металлической.

V. Наибольшую энергию связи надо затратить для разрыва связи Э-Н в молекуле:

1. H_2O ;
2. H_2S ;
3. H_2Se ;
4. H_2Te ;

VI. Укажите соединение, в котором ковалентные связи неполярны:

1. SiH_4 ;
2. SO_2 ;
3. I_2 ;
4. NH_3 ;
5. CO_2 .

VII. Вещества с металлической кристаллической решеткой:

1. Летучи;
2. Проводят электричество;
3. Обладают низкой тепло- и электропроводностью;
4. Имеют металлический блеск.

VIII. Если молекула имеет форму тетраэдра, то тип гибридизации центрального атома:

1. sp^2 ;
2. sp^3 ;
3. dsp^2 ;
4. dsp^3 ;
5. sp .

IX. Укажите соединения в которых ковалентные связи полярные:

1. Br_2 ;
2. NaCl ;
3. SO_2 ;
4. Cl_2 ;
5. SiF_4 ;
6. Zn .

X. В молекуле воды осуществляется тип гибридизации атомных орбиталей:

1. sp ;
2. sp^2 ;
3. sp^3 ;
4. d^2sp^3 ;
5. dsp^2 .

Тест 6. Окислительно-восстановительные реакции

I. Восстановителями называются:

1. Атом, степень окисления которого в ходе реакции увеличивается, а следовательно и вещество, в состав которого он входит;
2. Все галогены;
3. Все неорганические соединения.

4. Вещества, элементы которых, присоединяя электроны, восстанавливаются;

II. К окислителям относятся:

1. Сероводородная кислота H_2S и ее соли;
2. Простые вещества атомного строения, атомы которых, теряя электрон, окисляются;
3. Простые вещества молекулярного строения, в которых в ходе реакции степень окисления какого-либо атома уменьшается;
4. Сложные вещества ионного строения; 5. Сложные вещества атомного строения.

III. Степень окисления азота в соединениях: NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , N_2 , N_2O , NO , HNO_2 , NO_2 соответственно равна:

1. -3, -4, -2, 0, +1, +2, +4, +3, +6;
2. +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4, -5;
3. -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5;
4. -3, +2, +1, 0, -2, +2, +3, +4, +5;
5. -3, -4, -2, 0, +1, +2, +3, +4, +5.

IV. Укажите формулу соединения, в котором марганец имеет степень окисления, равную шести:

1. MnO ;
2. K_2MnO_4 ;
3. KMnO_4 ;
4. Mn_2O_3 ;
5. MnO_2 ;
6. MnSO_4 .

V. Взаимодействие концентрированной HCl с KMnO_4 позволяет получить:

1. Cl_2O ;
2. Cl_2 ;
3. ClO_2 ;
4. Cl_2O_7 ;
5. KClO_2 .

VI. Какие продукты реакции получатся: $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{p}) =$

1. NO_2 ;
2. I_2 ;
3. NO ;
4. N_2O ;
5. K_2SO_4 ;
6. H_2O ;
7. KNO_3 .

VII. Максимально возможная степень окисления марганца:

1. +8;
2. +7;
3. +6;
4. +4;
5. +5;
6. +8.

VIII. В ряду: $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ окислительная активность:

1. Увеличивается;
2. Уменьшается;
3. Не изменяется;
4. Изменяется периодически.

IX. Для уравнения реакции $\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2\uparrow + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ сумма коэффициентов равна:

1. 7;
2. 15;
3. 23;
4. 25;
5. 29.

Х. Какие продукты реакции получатся: $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} =$

1. NO ; 2. NO_2 ; 3. NH_3 ; 4. $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$;
5. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 6. $\text{Al}(\text{OH})_3$; 7. KNO_2 .

Тест 7. Элементы химической термодинамики. Термохимия. Закон Гесса

I. Согласно первому закону термодинамики:

1. В изолированной системе общий запас энергии изменяется при совершении работы;
2. В изолированной системе энергия не появляется и не исчезает, а лишь переходит из одной формы в другую;
3. В любом процессе приращение внутренней энергии (ΔU) системы равно количеству сообщенной системе теплоты (Q) минус количество работы (A), совершенной системой: $\Delta U = Q - A$;
4. Любишь кататься – люби и саночки возить;
5. В изолированной системе работа может быть совершена без изменения теплоты и внутренней энергии;
6. Без труда не вытащить и рыбку из пруда.

II. Согласно второму закону термодинамики:

1. Теплота не может переходить сама собой от менее нагретого тела к более нагретому;
2. Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение работы в теплоту;
3. Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу;
4. Наибольший коэффициент полезного действия тепловой машины зависит от природы и вида тел и веществ, участвующих в работе машины;
5. Наибольший коэффициент полезного действия тепловой машины зависит только от температур теплоотдатчика и теплоприемника;
6. $Q > A$ ($\rightarrow$) и $A = Q$ ($\rightarrow$).

III. Изолированная система:

1. Не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией;
2. Не обменивается с окружающей средой веществом, но обменивается энергией;
3. Обменивается с окружающей средой и веществом и энергией;
4. Обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом.

IV. Открытая система:

1. Не обменивается с окружающей средой веществом, но обменивается энергией;
2. Обменивается с окружающей средой и веществом и энергией;
3. Не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией;

4. Не обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом.

V. Гомогенная система:

1. Состоит из двух и более фаз;
2. Состоит исключительно из одной фазы;
3. Имеет одну поверхность раздела;
4. Может находиться одновременно в двух агрегатных состояниях;
5. Может состоять из двух и более компонентов;
6. Расплав металла.

VI. Гетерогенная система:

1. Состоит из одной фазы;
2. Не имеет поверхностей раздела;
3. Состоит из двух и более фаз;
4. Имеет две, и более поверхностей раздела;
5. Лед в воде;
6. Разбавленный раствор поваренной соли.

VII. Вселенная является системой:

1. Изолированной;
2. Гетерогенной;
3. Открытой;
4. Гомогенной;
5. Многофазной.

VIII. Насыщенный раствор сахара является системой:

1. Гомогенной;
2. Гетерогенной;
3. Однородной;
4. Неоднородной;
5. Однофазной;
6. Однокомпонентной.

IX. Тепловой эффект химической реакции можно вычислить по закону:

1. Дальтона;
2. Авогадро;
3. Гесса;
4. Архимеда;
5. Гей-Люссака;
6. Бойля-Мариота.

X. Энтропия – это термодинамическая функция, характеризующая:

1. Общий запас энергии системы;
2. Переход системы из одного агрегатного состояния в другое;
3. Мету беспорядка в системе.

Тест 8. Неравновесная термодинамика и синергетика. Самоорганизация в открытых системах. Колебательные реакции

I. Теория самоорганизации и саморазвития материи разработана в:

1. Рамках динамических систем;
2. Классической термодинамике;
3. Физике неравновесных состояний;
4. Классической и квантовой механике;
5. Неравновесной термодинамике;
6. Физике элементарных частиц.

II. Предметом исследования синергетики являются:

1. Необратимые процессы;
2. Открытые системы;
3. Изолированные системы;
4. Только биологические системы;
5. Обратимые, равновесные системы;
6. Общие закономерности самоорганизации.

III. Основные признаки самоорганизующихся систем:

1. Изолированность;
2. Открытость;
3. Гомогенность;
4. Высокий уровень сложности;
5. Многофазность;
6. Существенная неравновесность.

IV. К основным понятиям синергетики относятся:

1. Комплексообразование;
2. Флуктуация;
3. Эволюционизм;
4. Бифуркация;
5. Диссинация.

V. Термин «синергетика» в науку ввел:

1. И. Пригожин;
2. Н. Бор;
3. Г. Хакен;
4. Д. Нейман;
5. Д. Максвелл;
6. Х. Лоренц.

VI. Точки бифуркации можно определить как точки:

1. Характеризующие неоднозначность поведения системы;
2. Ускорения или замедления процессов самоорганизации;
3. Расщепления путей развития процессов самоорганизации;
4. Перехода системы в равновесное состояние;
5. Вблизи которых рождается множественность различных вариантов развития событий.

VII. Положительная обратная связь означает, что:

1. Следствие действия предшествует его причине;
2. Система влияет на среду так, что в среде вырабатываются некоторые условия, которые обратно воздействуют на саму систему;
3. Положительные изменения в системе превалируют над отрицательными ее изменениями;
4. Направление изменения результирующего параметра совпадает с направлением изменения управляющего этим параметром воздействия.

VIII. Синергетика ориентирована на исследование:

1. Систем биологической организации;
2. Строения и эволюции химических систем;
3. Систем любой организации, их возникновения, развития и самоусложнения;
4. Физических систем.

IX. Примером самоорганизации в физических системах является:

1. Возникновение ячеек Х.Бенара в результате тепловой конвекции;
2. Протекание циклических химических реакций;
3. Эволюция живых организмов;
4. Переход ламинарного течения жидкости в турбулентное;
5. Возникновение лазерного луча.

Х. Отрицательная обратная связь означает, что:

1. Система противодействует изменениям внешних условий согласно принципу Ле-Шателье-Брауна;
2. В системе усиливаются положительные отклонения;
3. Система поддерживается в относительно постоянном и равновесном состоянии;
4. Направление изменения результирующего параметра не совпадает с направлением изменения управляющего этим параметром воздействия.

Тест 9. Химическая кинетика. Скорость химических реакций. Закон действующих масс

I. Химическая кинетика – это раздел химии, изучающий:

1. Хаотическое движение частиц;
2. Скорость протекания химических реакций;
3. Природу промежуточных продуктов реакции;
4. Механизм реакций;
5. Соотношение концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции;
6. Процессы выделения или поглощения тепла при химических реакциях.

II. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом:

- | | | |
|-----------------------|------------------|-------------------|
| 1. Кратных отношений; | 2. Авогадро; | 3. Действия масс; |
| 4. Архимеда; | 5. Эквивалентов; | 6. Гесса. |

III. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2. При повышении температуры на 100 °С скорость реакции увеличится в раз:

- | | | | | | |
|---------|----------|--------|---------|-------|----------|
| 1. 112; | 2. 1024; | 3. 10; | 4. 208; | 5. 2; | 6. 1006. |
|---------|----------|--------|---------|-------|----------|

IV. Величина К в выражении закона действующих масс для химической реакции называется:

1. Постоянной Планка;
2. Константой скорости реакции;
3. Универсальной газовой постоянной;
4. Константой равновесия реакции;
5. Константой ионизации;

6. Константой основности.

V. При комнатной температуре с наибольшей скоростью протекает реакция между:

1. Fe и S;
2. Fe и $\text{HCl}_{(\text{раствор})}$;
3. $\text{KBr}_{(\text{раствор})}$ и $\text{AgNO}_{3(\text{раствор})}$;
4. CuO и H_2 .

VI. Катализ- это:

1. Явление изменения скорости химической реакции в присутствии катализаторов, которые, участвуя в процессе, к концу реакции остаются химически неизменными;
2. Процесс самопроизвольного ускорения химической реакции;
3. Превращение атомных ядер в результате их взаимодействия с другими ядрами или мелкими частицами;
4. Процесс ускорения химической реакции с повышением давления;
5. Процесс превращения веществ под действием ионизирующих излучений;
6. Явления изменения скорости химической реакции в присутствии катализаторов, которые сами в процессе участия не принимают.

VII. Ферменты – это:

1. Нуклеиновые кислоты, выполняющие роль катализатора в живых организмах;
2. Белки, выполняющие роль катализатора в живых организмах;
3. Углеводы, выполняющие роль катализатора в живых организмах;
4. Неорганические соединения, используемые в качестве катализаторов.

VIII. Гетерогенный катализ:

1. Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе;
2. Если катализатор образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества;
3. Протекает в изолированной системе;
4. Протекает в расплавах.

IX. Характерным признаком гетерогенного фазового равновесия является:

1. Наличие химического взаимодействия между компонентами в фазах;
2. Процесс перехода компонентов из одной фазы в другую;
3. Наличие границы раздела между фазами в состоянии равновесия;
4. Отсутствие границы раздела между фазами при достижении состояния равновесия;
5. Независимость от температуры и давления;
6. Изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

X. Термин «катализ» введен в науку:

1. М.В. Ломоносовым;
2. И. Берцелиусом;

3. С. Аррениусом;
5. А.Л. Лавуазье.

4. Д.И. Менделеевым;

Тест 10. Обратимые и необратимые реакции. Состояние равновесия и условия его смещения. Фазовые равновесия

I. Необратимые химические реакции - это:

1. Реакции, протекающие одновременно в двух направлениях - прямом и обратном;
2. Реакции, протекающие в одном направлении до полного превращения взятых в стехиометрических отношениях исходных веществ в продукты реакции;
3. Циклические химические реакции, протекающие в колебательном режиме;
4. Реакции, протекающие с выделением тепла;
5. Реакции, протекающие с поглощением тепла.

II. Химическое равновесие в системе устанавливается при:

1. Выравнивании скоростей протекания прямого и обратного процессов;
2. При преобладании скорости прямой реакции;
3. При преобладании скорости обратной реакции;
4. При достижении постоянного давления в системе;
5. При достижении постоянной температуры;
6. Условия независимости от концентрации, температуры и давления.

III. Для определения направления смещения химического равновесия следует руководствоваться:

1. Принципом Паули;
2. Правилем Гунда;
3. Принципом Ле-Шателье;
4. Законом Архимеда.

IV. Равновесие реакции $\text{Fe}_3\text{C}_{(к)} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4\uparrow + 3\text{Fe}_{(к)}$ при увеличении давления сместится:

1. Влево;
2. Вправо;
3. Не сместится ни влево, ни вправо.

V. Равновесие обратимой реакции $\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(г)}$ $\Delta H > 0$ сместится вправо при:

1. Повышение температуры;
2. Понижение температуры;
3. Увеличение давления;
4. Увеличении концентрации азота;
5. Уменьшении концентрации кислорода.

VI. Константа равновесия для реакции:

$3\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + \text{H}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ равна:

$$1. K = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Fe}_2\text{O}_3]^3 \cdot [\text{H}_2]};$$

$$2. K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]};$$

$$3. K = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]};$$

$$4. K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Fe}_2\text{O}_3]^3 \cdot [\text{H}_2]}.$$

VII. Обратимыми являются процессы:

- | | |
|-----------------------------|----------------------|
| 1. Таяние льда; | 2. Горение метана; |
| 3. Растворение соли в воде; | 4. Конденсация пара; |
| 5. Окисление магния; | 6. Возгонка йода. |

VIII. Равновесие обратимой реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{к})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})}$; $\Delta H < 0$ смещается влево при:

- | | |
|--|--|
| 1. Повышении температуры; | 2. Понижении температуры; |
| 3. Увеличение давления; | 4. Увеличение концентрации CO_2 ; |
| 5. Уменьшение концентрации CO . | |

IX. Практически необратимо протекают реакции при взаимодействии:

1. Гидроксида калия и серной кислоты;
2. Сульфата меди (II) и нитрата калия;
3. Карбоната калия и соляной кислоты;
4. Карбоната кальция и гидроксида натрия;
5. Хлорида алюминия и гидроксида калия.

X. В системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 3$ моль/дм³; $[\text{N}_2] = 2$ моль/дм³; $[\text{NH}_3] = 4$ моль/дм³. Константа равновесия обратимой реакции равна:

- | | | | |
|---------|----------|---------|---------|
| 1. 3,4; | 2. 0,67; | 3. 0,3; | 4. 1,5; |
| 5. 2,6; | 6. 1,4; | 7. 0,6. | |

Тест 11. Дисперсные системы и растворы

I. При смешивании с водой образуют дисперсную систему, называемую эмульсией, следующие вещества:

- | | | |
|-----------------|-------------|-----------------------------|
| 1. Серной цвет; | 2. Керосин; | 3. Порошок гашеной извести; |
| 4. Пропан; | 5. Этанол; | 6. Растительное масло. |

II. Дисперсные системы являются системами:

- | | |
|-----------------|-------------------|
| 1. Гомогенными; | 2. Гетерогенными; |
| 3. Однородными; | 4. Насыщенными. |

III. Растворы ВМС (высокомолекулярных соединений) относятся к:

1. Дисперсным системам;
2. Истинным растворам;

3. Коллоидным растворам.

IV. Хорошо растворяются в воде следующие вещества:

- | | | |
|----------------------|--------------------|----------------------|
| 1. CaCO_3 ; | 2. NaOH ; | 3. AgNO_3 ; |
| 4. CuS ; | 5. NH_3 ; | 6. BaSO_4 . |

V. Практически не растворяются в воде следующие вещества:

- | | | | | |
|----------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|----|
| 1. Cu(OH)_2 ; | 2. HNO_3 ; | 3. $\text{Zn(NO}_3)_2$; | 4. HgS ; | 5. |
| H_2SiO_3 . | | | | |

VI. Утверждение справедливое для теплового эффекта процесса растворения твердых веществ:

1. Теплота всегда выделяется;
2. Теплота всегда поглощается;
3. Теплота может или выделяться, или поглощаться;
4. Не связано с тепловыми эффектами.

VII. Истинные растворы являются системами:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1. Гетерогенными; | 2. Гомогенными; |
| 3. Однородными; | 4. Неоднородными. |

VIII. Массовую долю растворенного вещества в растворе можно рассчитать по следующей формуле:

- | | |
|--|--|
| 1. $m(x) = V(x)\rho(x)$; | 2. $\omega(x) = \frac{m(v - v_a)}{m(p - p_a)}$; |
| 3. $m(\text{вещества}) = m(p - p_a) - m(\text{H}_2\text{O})$; | 4. $c(x) = \frac{n(x)}{V(p - p_a)}$. |

IX. Концентрацию количества вещества можно рассчитать по формуле:

- | | |
|--|--|
| 1. $\omega(x) = \frac{m(v - v_a)}{m(p - p_a)}$; | 2. $c(x) = \frac{n(x)}{V(p - p_a)}$; |
| 3. $m(x) = V(x)\rho(x)$; | 4. $m(p - p_a) = m(v - v_a) + m(\text{H}_2\text{O})$. |

X. В 120 мл раствора с $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ и $\omega(x) = 15\%$ растворили еще 12 г этого же вещества. Массовая доля вещества во вновь полученном растворе составляет (в %):

- | | | | |
|--------|----------|----------|----------|
| 1. 28; | 2. 23,3; | 3. 21,5; | 4. 19,8. |
|--------|----------|----------|----------|

Тест 12. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация

I. Неэлектролитами являются:

- | | | |
|---------------------|-------------------|----------------------|
| 1. Гидроксид бария; | 2. Метанол; | 3. Уксусная кислота; |
| 4. Глюкоза; | 5. Этиленгликоль; | 6. Вода. |

II. Из перечисленных ниже веществ в водных растворах проводят электрический ток:

- | | | |
|---------------------|----------------------|--------------------|
| 1. Азотная кислота; | 2. Сахароза; | 3. Сульфат магния; |
| 4. Кислород; | 5. Оксид азота (IV); | |
| 6. Этиловый спирт; | 7. Ацетон. | |

III. Выберите группы веществ, состоящих только из слабых электролитов:

1. Угольная кислота и сероводород;
2. Уксусная кислота и гидроксид натрия;
3. Хлорид кальция и хлорная кислота;
4. Азотистая кислота и гидроксид алюминия;
5. Гидроксид хрома (III) и серная кислота.

IV. Выберите вещества, водные растворы которых содержат хлорид-ионы:

- | | | | |
|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1. FeCl_2 ; | 2. CaOCl_2 ; | 3. KClO_3 ; | 4. NH_4Cl ; |
| 5. KClO_4 ; | 6. HClO ; | 7. HCl . | |

V. К слабым электролитам относятся:

- | | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---|
| 1. H_2S ; | 2. HNO_3 ; | 3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; | 4. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; |
| 5. $\text{Zn}(\text{OH})_2$; | 6. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; | 7. $\text{Al}(\text{OH})_3$. | |

VI. Выберите электролиты, при диссоциации которых образуются ионы H^+ и OH^- одновременно:

- | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$; | 2. $\text{Zn}(\text{OH})_2$; | 3. H_3AsO_4 ; | 4. $\text{Al}(\text{OH})_3$; |
| 5. HNO_2 ; | 6. $\text{Pb}(\text{OH})_2$; | 7. HClO . | |

VII. Ионному уравнению реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ соответствует реакция между:

1. Гидроксидом магния и серной кислотой;
2. Гидроксидом натрия и соляной кислотой;
3. Гидроксидом аммония и азотной кислотой;
4. Гидроксидом лития и сероводородной кислотой;
5. Гидроксидом бария и азотной кислотой.

VIII. В водном растворе возможны реакции между:

1. Гидроксидом цинка и гидроксидом калия;
2. Карбонатом натрия и ацетатом калия;
3. Нитратом натрия и сульфатом магния;
4. Сульфатом алюминия и хлоридом железа (III);
5. Карбонатом натрия и серной кислотой;
6. Сульфатом меди и нитратом бария.

IX. Основание с точки зрения теории электролитической диссоциации – это:

1. Сложное вещество, содержащее гидроксид-ион;
2. Электролиты, образующие при диссоциации ионы металла и гидроксид-ионы;
3. Сложные вещества, реагирующие в водных растворах с кислотами;
4. Электролиты, образующие при диссоциации в водных растворах в качестве анионов только гидроксид-ион.

X. Взаимодействию водных растворов гидрокарбоната калия и гидроксида калия соответствует ионное уравнение:

1. $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$;
2. $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$;
4. $\text{KHCO}_3 + \text{OH}^- = \text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;
5. $2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Тест 13. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель

I. Нейтральными являются растворы, в которых:

1. Концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид ионов;
2. Концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид ионов;
3. Концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид ионов;
4. Концентрация ионов водорода равна нулю;
5. Концентрация гидроксид ионов равна нулю;
6. Концентрация водородных ионов равна 10^{-7} моль/дм³;
7. $\text{pH} = 7$.

II. Величина ионного произведения воды изменится при:

1. Добавлении щелочи;
2. Добавлении кислоты;
3. Добавлении кислых солей;
4. Изменении температуры;
5. Добавлении основных солей;
6. Изменении давления.

III. Реакция среды свежее приготовленной дистиллированной воды:

1. Кислая;
2. Слабокислая;
3. Нейтральная;
4. Щелочная;
5. Слабощелочная.

IV. Оба приведенных вещества обладают амфотерными свойствами:

1. Оксид натрия и перманганат калия;
2. Гидроксид бериллия и гидроксид цинка;
3. Уксусная кислота и гидроксид хрома (III);
4. Гидроксид магния и серная кислота;
5. Гидроксид олова (II) и гидроксид алюминия.

V. Значение рН 0,01%-ного раствора хлорной кислоты (плотность раствора 1 г/см³) равно:

1. Трем; 2. Четырём; 3. Пяти; 4. Шести; 5. Семи.

VI. При значении рН = 10, концентрация ионов OH^- (моль/дм³) равна:

1. 10^{-10} ; 2. 10^{-4} ; 3. 10^{-6} ; 4. 10^{-8} ; 5. 10^{-9} ; 6. 10^{-2} .

VII. Значение рН 0,01 М раствора азотной кислоты равно:

1. Пяти; 2. Четырём; 3. Двум; 4. Десяти; 5. Пяти.

VIII. Кислота с точки зрения теории электролитической диссоциации – это:

1. Любое вещество, способное диссоциировать в водном растворе;
2. Электролит, диссоциирующий в водном растворе на ионы оксония H_3O^+ (H^+) и кислотных остатков;
3. Сложные вещества, образующие при диссоциации разноименно заряженные ионы;
4. Электролиты, диссоциирующие в водном растворе с образованием в качестве катионов только ионов водорода (ионов оксония H_3O^+).

IX. При значении рОН-водного раствора равном четырём, концентрация ионов водорода в нем равна (в моль/дм³):

1. 10^{-4} ; 2. 10^{-10} ; 3. 10^{-6} ; 4. 10^{-8} ; 5. 10^{-3} .

X. При значении рН раствора равном пяти, концентрация ионов OH^- в нем равна (моль/дм³):

1. 10^{-9} ; 2. 10^{-5} ; 3. 10^{-6} ; 4. 10^{-7} ; 5. 10^{-4} .

Тест 14. Электрохимические процессы. Электролиз. Коррозия металлов

I. При электролизе водного раствора CuCl_2 с использованием графитовых электродов:

1. На катоде будет выделяться водород;
2. На катоде будет восстанавливаться ионы меди;
3. На аноде будет окисляться ионы меди;
4. На аноде будут окисляться хлорид ионы;
5. На аноде будет выделяться хлор.

II. При электролизе водного раствора CuCl_2 с использованием медных электродов:

1. На катоде будет выделяться водород;
2. На катоде будет восстанавливаться ионы меди;
3. На аноде медь будет окисляться с образованием оксида;

4. На аноде медь в виде ионов Cu^{2+} переходит в раствор;
5. На аноде будут окисляться хлорид ионы;
6. Анод и катод расходуются в процессе электролиза.

III. При электролизе водного раствора NaCl с использованием графитовых электродов:

1. На катоде протекает реакция: $\text{Na}^+ + 1e = \text{Na}^0$;
2. На катоде протекает реакция: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$;
3. На аноде протекает реакция: $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2\uparrow$;
4. Раствор в прикатодном пространстве подкисляется;
5. В растворе протекает реакция: $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

IV. При электролизе водного раствора Na_2SO_4 с использованием графитовых электродов:

1. На катоде протекает реакция: $\text{Na}^+ + 1e = \text{Na}^0$;
2. На катоде протекает реакция: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$;
3. На аноде протекает реакция: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$;
4. Раствор в прикатодном пространстве подкисляется;
5. Раствор в прианодном пространстве подщелачивается;
6. В процессе электролиза расходуется сульфат натрия.

V. Ионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} выделяются из раствора в следующем порядке:

- | | |
|---|---|
| 1. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ; | 2. Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ; |
| 3. Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ; | 4. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} . |

VI. Процесс на катоде при электролизе растворов солей зависит от:

- | | |
|--------------------|--|
| 1. Природы катода; | 2. Активности металла; |
| 3. Состав аниона; | 4. Не зависит от перечисленных факторов. |

VII. Стандартная ЭДС цинково-свинцового гальванического элемента равна:

- | | | | |
|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 1. 0,762 В; | 2. 0,637 В; | 3. -0,894 В; | 4. -0,135 В. |
|-------------|-------------|--------------|--------------|

VIII. При электролизе раствора нитрата меди (II) с медными электродами на аноде будет происходить:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. Выделение оксида азота (IV); | 2. Выделение оксида азота (II); |
| 3. Растворение анода; | 4. Выделение кислорода. |

IX. Устройство, в котором происходит превращение энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию называется:

- | | |
|------------------------------|-------------------|
| 1. Электролизером; | 3. Аккумулятором. |
| 2. Гальваническим элементом; | |

Х. Из перечисленных факторов, замедляют коррозию железа:

1. Контакт с алюминием;
2. Контакт с кислотой;
3. Контакт с оловом;
4. Повышение температуры;
5. Понижение температуры;
6. Введение в состав железа 12% хрома.

Тест 15. Общая характеристика металлов и неметаллов

I. Из перечисленных элементов образуют в виде простых веществ неметаллы;

1. Германий (Ge);
2. Ртуть (Hg);
3. Бром (Br);
4. Кобальт (Co);
5. Кальций (Ca);
6. Фосфор (P);
7. Марганец (Mn);
8. Селен (Se).

II. К элементам, образующим простые вещества металлы, относятся:

1. Все d- и f-элементы;
2. Большинство р-элементов IV-VIII групп периодической системы элементов;
3. s-элементы I и II групп (кроме H и Ge);
4. Некоторые р-элементы главных подгрупп:
III (кроме B), в IV – Sn и Pb, V – Sb – Bi, VI – Po;
5. Водород и гелий.

III. Атомную кристаллическую решетку имеют в твердом состоянии простые вещества:

1. Сера;
2. Кислород;
3. Углерод;
4. Бром;
5. Кремний;
6. Хлор.

IV. Характерные степени окисления атома серы:

1. -3;
2. +2;
3. +5;
4. +4;
5. -2;
6. +6;
7. +1.

V. Структурная частица металлической кристаллической решетки:

1. неполярная молекула;
2. Атом;
3. Ион;
4. Полярная молекула;
5. Ион-атом.

VI. Конфигурация внешнего электронного слоя атома элементов главной подгруппы VI группы:

1. ns^2np^5 ;
2. ns^2np^6 ;
3. ns^2np^4 ;
4. $(n-1)d^5ns^1$;
5. $(n-1)d^4ns^2$.

VII. Сера играет роль окислителя в следующей реакции:

1. $S + Cl_2 = SCl_2$;
2. $S + O_2 = SO_2$;
3. $2P + 3S = P_2S_3$;
4. $S + 3F_2 = SF_6$;
5. $S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$.

VIII. Электронная формула атома хрома (${}^{24}\text{Cr}$):

- | | |
|---|---|
| 1. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; | 2. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$; |
| 3. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$; | 4. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$; |
| 5. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. | |

IX. Гидроксид натрия будет вступать в реакцию с:

1. Be; 2. Mg; 3. Zn; 4. Ni; 5. Гидроксидом алюминия;
6. Гидроксидом магния; 7. Серной кислотой.

X. При электролизе расплава 250 кг хлорида натрия на инертных электродах получили 84,64 кг натрия (выход 92%). Рассчитайте массовую долю примесей в исходном хлориде натрия:

1. 8,4%; 2. 22%; 3. 6,4%; 4. 2,5%; 5. 16,3%; 6. 4,5%.

Тест 16. Химическая идентификация. Качественный и количественный анализ, аналитический сигнал; химический, физико-химический и физический анализ

I. Качественный анализ:

1. Составная часть аналитической химии;
2. Составная часть общей химии;
3. Обнаружение компонентов анализируемого образца и идентификация соединений;
4. Установление точного состава анализируемого образца.

II. Аналитический сигнал – это:

1. Воздействие на анализируемый образец каким-либо реагентом;
2. Любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции;
3. Возникновение в анализируемой смеси электропроводности;
4. Появление звукового сигнала.

III. Момент титрования, в котором некоторое свойство раствора (например, его окраска) претерпевает заметное изменение:

1. Конечная точка титрования;
2. Интервал перехода индикатора;
3. Точка эквивалентности;
4. Скачок титрования.

IV. При анализе твердых солей на ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др. используют реакции:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1. Осаждения; | 2. Комплексообразования; |
| 3. Окрашивания пламени; | 4. Образование «перлов» бури; |
| 5. Сопровождающиеся выделением газа. | |

V. Для очистки нафтолина используют метод:

1. Флотации;
2. Сублимации;

3. Осаждения; 4. Экстрагирования.

VI. Для установления состава Солнца и звезд используют методы:

1. Хроматографические; 2. Электрохимические;
3. Спектрального анализа; 4. Люминесценции.

VII. Кислотность молока или хлеба определяют методом:

1. Гравиметрии; 2. Термометрии; 3. Титриметрии;
4. Комплексообразования; 5. Кондуктометрии.

VIII. Раствор, имеющий определенную концентрацию и используемый при титровании, называется:

1. Исходным; 2. Стандартным; 3. Промежуточным;
4. Титрованным; 5. Насыщенным.

IX. Титриметрический (объемный) анализ основан на измерении:

1. Массы образца и конечного продукта анализа;
2. Объема раствора реагента, израсходованного в реакции с анализируемым раствором;
3. Электропроводности раствора;
4. Светопоглощения раствором.

X. Специфическими аналитическими реакциями называют реакции:

1. Позволяющие обнаруживать в смеси ограниченное число ионов;
2. Сопровождающиеся аналитическими сигналами;
3. Аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов;
4. Аналитические сигналы которых одинаковы для многих ионов.

Литература

1. Ахметов Н.С. Химия. - М.: Просвещение, 2001.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. - М.: Интеграл-Пресс, 2002.
3. Годмен А. Иллюстрированный химический словарь, перевод с англ. - М.: Мир, 1989.
4. Голубева Р.М., Алферова Е.А., Раткевич Е.Ю., Шефер Б, Бенеш П., Мансуров Г.Н. Открой для себя мир химии. -М.: Экомир, 2004
5. Голубева Р.М., Юнусов Х.Б., Раткевич Е.Ю., Мансуров Г.Н. Классификация неорганических соединений. -М.: Экомир, 2003
6. Голубева Р.М., Юнусов Х.Б., Раткевич Е.Ю., Мансуров Г.Н. Физические величины и их единицы. используемые в химии. -М.: Экомир, 2004
7. Карапетянц М.Х., Дракин С.И., Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 1981.
8. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В. Карбин-третья аллотропная форма углерода. Известия Академии наук. Серия химическая №3, 1993.
9. Лидин Р.А., Алибекова Л.Ю., Логинова Г.П. Неорганическая химия в вопросах. - М.: Химия, 1991.
10. Хаускрофт К., Констебл Э., Лучший зарубежный учебник химии, Мир, 2002
11. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2002.
12. Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений. – М.: Высшая школа, 1991.
13. Новошинский И.И., Химия 9 кл. Учебник, Оникс 21 век, 2006
14. Новошинский И.И., Химия 8 кл. Учебник, Оникс 21 век, 2006
15. Новошинский И.И., Химия 10 кл. Учебник, Оникс 21 век, 2006
16. Новошинский И.И., Типы химических задач и способы их решения 8-11 кл., Оникс 21 век, 2006
17. Полинг Л., Полинг П. Химия. - М.: Мир, 1978.
18. Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены - новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства. Успехи химии, т.62, №5, 1993.
19. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1994.
20. Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия. – СПб: Хим-издат, 2000.
21. Химическая энциклопедия. гл.ред. Кнунянц И.Л. - М.: Советская энциклопедия, т.1, 1988, т.2, 1990, т.3, 1992 т.4, 1995.
22. Хомченко Г.П., Хомченко И.Г. Химия для поступающих в ВУЗы. - М.: Высшая школа, 1994.
23. Эмели Дж. Элементы. - М.: Мир, 1993.
24. Единицы физических величин, ГОСТ 8.417 - 81.
25. Горбунов А. И., Гуров А. А., Филиппов Г. Г., Шаповал В. Н. Теоретические основы общей химии. – М.: МГТУ, 2001.
26. Крылов В. К. и др. Толковый химический словарь для всех. – М.: Высшая школа, 1999.
27. Паничев С. А., Юффа А. Я. Химия: Основные понятия и термины. – М.: Химия, 2000.

Юнусов Х.Б., Балаки Ю.А.

ХИМИЯ

Учебное пособие

Ташкент, издательство “Fan ziyosi”, 2021. 272 стр.

Директор издательства
Редактор
Технический редактор

И Халилов
Н. Шахназарова
Л. Файзиев

Издательство “Fan ziyosi”

Лицензия № 3918. 18.02.2021.
Адрес: Ташкент, ул. Навои, 30

ISBN – 978-9943-7089-4-5

Подписано в печать 15.03. 2021.
Формат 60x84_{1/16}. Печать офсетная.
Гарнитура Times New Roman.
Ус .п. л .17,0. Изд. п. л.17,0.
Тираж 200 экз. Заказ № 03/9.

Отпечатано в ООО «Самарканд идеал полиграф»
г. Самарканд, ул. Муаззамхон, 53