

Т.Д. СИДИКОВА

# ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

*Учебник*

***Направление бакалавриата:***

- 5111000 – Профессиональное образование (5341400 – автомобильные дороги, мосты, тоннели, путепроводы и проектирование и строительство аэродромов)*
- 5340100 – Стоимостной инженеринг*
- 5340600 – Эксплуатация транспортных сооружений*
- 5341600 – Благоустройство и архитектура автомобильных дорог, и ландшафтное проектирование*
- 5341400 – Автомобильные дороги, мосты, тоннели, путепроводы и проектирование и строительство аэродромов*
- 5341500 – Городские улицы и дороги*

УДК 69:54(075)  
ББК 24.1  
С 34

*Утверждено на заседании Совета ТИПСЭАД № 7 29. 03.2017 г.*

**Ответственный редактор:**

**Ш.А. Рахимова**

**Рецензент:**

*Э.К. Касимов – профессор ТАКИ  
А.Л. Барханаджян – доцент ТИПСЭАД*

**Сидикова, Т.Д.**

С 34 Химия в строительстве [Текст]: учебник/Т.Д. Сидикова. Министерством высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан. – Т.: ИПТД имени Чулпана – 244 с. ISBN 978-9943-5378-9-7

Учебник «Химия в строительстве» составлено в соответствии с программой по одноименной дисциплине «Химия в строительстве», утверждённой Министерством высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан и предназначено для студентов по направлению инженерное дело. Учебник включают в себя теоретический материал курса по темам: основные понятия химии, классификация неорганических соединений, основные законы химии, строение атома, периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева, химическая связь, растворы электролитов, электролитическая диссоциация, реакции ионного обмена, гидролиз солей, окислительно-восстановительные реакции, свойства металлов, а также структуры и свойства некоторых органических соединений, также минеральных вяжущих веществ.

Учебник может быть также полезным для всех учащихся школ, лицеев, колледжей и желающих самостоятельно изучить химию.

Учебник «Химия в строительстве» рассмотрена и обсуждена на заседании кафедры «ИГ и ДСМ» 28.03.2017 г. протокол № 8.

**УДК 69:54(075)  
ББК 24.1**

ISBN 978-9943-5378-9-7

© Т.Д. Сидикова, 2018  
© ИПТД имени Чулпана, 2018

---

---

## ВВЕДЕНИЕ

В Республике Узбекистан уделяется большое внимание развитию науки и технологий. Принятый 29 августа 1997 года Закон «Об образовании» является тому убедительным подтверждением.

Грядущее любого государства, его завтрашний день, благополучная и мирная жизнь народа непосредственно связаны с молодым поколением – его будущим и надеждой. «Молодежь с ее талантами и жадной жаждой знаний – вот с кого начинается образование и постижение духовности», – подчеркивают ученые. Именно поэтому в основу лозунга «Узбекистан – государство с великим будущим!» заложена большая ответственность общества за молодое поколение, которым требуется уделять особое внимание, прежде всего обеспечивать ей все возможности для духовного развития.

В настоящее время в соответствии с Законом Республики Узбекистан «Об образовании» и Национальной программой по подготовке кадров требуется еще больше активизировать деятельность в этом направлении. Эти документы, соответствующие уровню мировых образовательных стандартов, накладывают на педагогов исключительно ответственную задачу – воспитать гармонично развитую молодежь, хорошо информированную о международных достижениях, в сфере науки и техники, способную в международном масштабе сказать свое веское слово от имени нашего народа, поднять авторитет Узбекистана в мировом сообществе. Эти документы открыли для образовательной отрасли широчайшие возможности. Большим историческим событием явилась ориентация нашего образования и воспитания на восточные традиции и современные формы.

Республика имеет высокоразвитую транспортную систему и сферу связи. Так, например, протяженность железной дороги составляет более 6700 километров, автомобильной дороги – свыше

80 тысяч километров. Своеобразными памятниками независимости являются автомобильная дорога Ташкент-Фергана, железная дорога, соединяющая регионы республики с Каракалпакстаном и Хорезмом, а также Гузар-Джаркурган, Асакинский автомобильный завод, Шуртанский газовый комплекс, Караулбазарский нефтеперерабатывающий завод и множество новых предприятий легкой промышленности.

Узбекистан обладает мощным научно-духовным потенциалом. Стратегия действий в 2017–2021 годах разработанный Президентом Республики Узбекистан Ш.М. Мирзиёевым будет реализована в пять этапов, каждый из которых предусматривает утверждение отдельной ежегодной государственной программы по ее реализации в соответствии с объявляемым наименованием года (2017 год – Год диалога с народом и интересов человека).

Приоритетные направления развития и либерализации экономики повышение конкурентоспособности национальной экономики за счет углубления структурных преобразований, модернизации и диверсификации ее ведущих отраслей предусматривает развитие дорожно-транспортной инфраструктуры, внедрение информационно-коммуникационных технологий в экономику, социальную сферу, системы управления.

В марте 2015 года в Узбекистане принята Программа развития и модернизации инженерно-коммуникационной и дорожно-транспортной инфраструктуры на 2015–2019 годы. Соответствующее постановление № ПП-2313 принято Президентом республики 6 марта 2015 года. Документом утвержден адресный перечень по строительству и реконструкции участков автомобильных дорог республики, входящих в состав Узбекской национальной автомагистрали, а также автомобильных дорог общего пользования, например, за счет кредита Всемирного банка в сумме 200 млн. долл. США намечено отремонтировать автомагистрали местного значения.

В Программу также входят мероприятия по техническому перевооружению производственных баз дорожных организаций на 2015–2019 годы. В частности, за указанный период за счет средств Республиканского дорожного фонда намечено строительство и реконструкция участков автомобильных дорог и мостов, путепроводов и транспортных развязок на них, входящих в состав Узбекской национальной автомагистрали.

Одним из новшеств в отрасли стало внедрение новой технологии строительства автодорог с использованием бетона под давлением марки М200, что позволило сэкономить 288,6 тонн дорожной битумной продукции.

Из предусмотренных Стратегией политических реформ один из наиболее примечательных относится подготовка квалифицированных специалистов.

Направление работы по совершенствованию подготовки специалистов складывается с обеспечения студентов достаточным количеством учебно-методического материала, основанного на современном уровне знаний, научно-технических достижений, внедрения прогрессивных методов обучения студентов, привлечением студентов к решению реальных научно-практических проблем в составе научно-исследовательской лаборатории.

Современное строительство использует великое множество самых разнообразных строительных материалов, из которых при помощи определенных строительных технологий и строятся дороги и сооружения. Поэтому при возведении здания учитываются самые разнообразные химические и физические процессы, которые протекают в материалах при строительстве, сразу же после него или в процессе эксплуатации здания. Строительный проект автомобильных дорог или сооружения должен быть ориентирован, в том числе и на использование материалов, наиболее подходящих для данного климата, для данной местности, а также максимально ориентированного на экологическую чистоту и безопасность.

Обеспечить это сочетание качества строительства и высокого уровня безопасности и долговечности можно, только принимая во внимание основные химические свойства различных строительных материалов, что невозможно сделать без хорошего знания этих предметов.

Предлагаемый учебник «Химия в строительстве» является попыткой авторов изложить материал как основы фундаментальных проблем химии и химической технологии применительно к современному строительному производству. Указанный подход вполне оправдан, поскольку, по существу, в основе современных строительных технологий лежат химические процессы.

Таким образом, один из основных задач учебника – помочь читателю, знакомому с химией не менее чем в объеме до Вузовской

образовании выработать основы самостоятельного химического мышления, умело ориентироваться в сущности химических процессов и с пользой применять их на практике.

В некоторых главах учебника, в частности общетеоретических, излагаются отдельные вопросы, потребовавшие использование элементов количественной теории и привлечения соответствующих формул.

Эти вопросы (например, кинетика гетерогенных реакций), по-видимому, покажутся читателям более сложными, чем другие. К сожалению, дальнейшее упрощения текстов данном случае было связано с риском проиграть в научном строгости.

# 1. ОСНОВЫ ХИМИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

---

---

## 1.1. Предмет химии в строительстве и ее значение. Основные понятия и законы химии

### Классификация неорганических веществ

**Предмет химия в строительстве и ее значение.** Химия в строительстве была первоначально отождествлена с химией строительных материалов<sup>1</sup>, то есть наука, которая описывает химическую структуру и результирующие свойства конструкции материалов.

Европейский комитет по стандартизации (CEN) заявил, что строительная промышленность обеспечивает 10% ВВП и составляет 50% основных фондов. Огромное разнообразие продуктов для строительными отрасли подтверждается 1500 или около того строительными изделиями и одинаковым количеством стандартов по различным методам испытаний, многие из которых являются химическими методами.

Социальное значение данной дисциплины трудно переоценить. в Европе 26 миллионов человек работают в строительной отрасли, из них 12 миллионов непосредственно участвуют в процессе возведения зданий и других структур, и все они являются пользователями строительных конструкций.

Прогресс в строительной отрасли зависит от развития строительных материалов и методов проектирования.

Ряд химических явлений и процессов, производство строительных материалов (например, химия цемента, химия высокомолекулярных соединений и др.), использование (например, карбонизация бетон, коррозия арматурной стали) и утилизации строительных материалов оказались специфическими для этой области деятельности.

В результате всего этого было то, что первоначальная идентификация строительной химии с общей химией и с некоторыми ветвями неорганической химии оказалась недостаточной. Строительная химия прикладное естествознание, трактовка химической струк-

---

<sup>1</sup> Skalmowski W.: *Chemia materialyw budowlanych*. Arkady. Warszawa 1971.

туры строительства материалов и сырья для их производства, химические основы инженерных свойств этих материалов и объяснение химических явлений и процессов, происходящих во время производство и использование строительных материалов и элементов, и их воздействие на окружающую среду. В этом контексте актуальность изучения предмета химия в строительстве абсолютно бесспорно.

Современная химия представляет собой систему научных дисциплин: общей, неорганической, аналитической, органической физической, коллоидной химии. Основой химической науки являются атомно-молекулярное учение, закон сохранения материи, периодический закон, теория химической связи и учение о химическом процессе.

Химические процессы могут рассматриваться в состоянии равновесия методами термодинамики, так и в неравновесном состоянии методами кинетики. Как всякая наука, химия изучает некоторую часть явлений окружающего мира. Химия играет значительную роль в научно-техническом прогрессе. Нет ни одной отрасли не связанной в той или иной мере с применением химии. Это и технологии, связанные непосредственно с химическими превращениями и очистка промывных сточных вод, утилизация отходов производства.

Лишь подвергая химической переработке исходное природное сырье, можно получить необходимые материалы для различных отраслей промышленности. Особое место среди применяемых материалов занимают твердые материалы и в связи с этим, одно из важнейших мест занимает химия твердого тела.

Химия относится к числу естественных наук. Она изучает состав, строение, свойства и превращение веществ, а также явления, которые сопровождают эти превращения<sup>1</sup>.

Изучение химии как одной из важнейших фундаментальных естественных наук необходимо для формирования научного мировоззрения. Очень велика роль химии в практической деятельности человека, в развитии техники.

Особенно велико значение науки о веществе в технике, развитие которой немыслимо без понимания процессов превращения ве-

---

<sup>1</sup> *Taniewski. M.: Chemia jest nauka interdyscyplinarna i ma ogromne znaczenie w wielu dziedzinach. Chemik 2010, 5, 327–336.*

ществ. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяют, как совершенствовать новые процессы, автомобили, установки, приборы и строительных материалов.

*Молекула* – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

*Атом* – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Различным элементам соответствуют различные атомы, обозначаемые символом данного элемента (Ag, Fe, Mg).

*Химический элемент* – это вид атомов, характеризующийся определенными зарядами ядер и строением электронных оболочек.

В настоящее время известно 118 элементов 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Атомы существуют в свободном состоянии, в соединениях с атомами того же или других элементов, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействия с другими атомами и образовывать химические соединения.

Определяется его строением. Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

*Ионы* (от греч. *ion* – идущий), одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд.

Положительные ионы называют *катионами* (от греч. *kation*, буквально – идущий вниз), отрицательные – анионами (от греч. *anion*, буквально идущий вверх). В свободном состоянии существуют в газовой фазе (в плазме).

*Валентность* (от лат. *valentia* – сила), способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи.

Количественной мерой валентности атома элемента Э служит число атомов водорода или кислорода (эти элементы принято считать соответственно одно- и двухвалентными), которые Э присоединяет, образуя гидрид ЭН<sub>x</sub> или оксид Эn Оm. Валентность элемента может быть определена и по другим атомам с известной валентностью.

В рамках электронной теории химической связи валентность атома определяется числом его неспаренных электронов в основном

или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов.

*Реакции химические* (от лат. ге- – приставка, означающая обратное действие, и actio – действие), превращения одних веществ (исходных соединений) в другие (продукты реакции) при неизменяемости ядер атомов. Исходные вещества иногда называют реагентами, однако чаще (особенно в органической химии) термин «реагент» используют по отношению к одному, наиболее активному исходному соединению, определяющему направление химической реакции<sup>1</sup>.

*Атомное ядро* – центральная часть атома, состоящая из Z протонов и N нейтронов в которой сосредоточена основная масса атомов.

Заряд ядра – положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе.

Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом  $A = Z + N$ .

*Изотопы* – химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре.

Химическая формула – это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложены в 1814 г. Й. Берцелиусом) и индексов индекс – цифра стоящая справа внизу от символа. Обозначает число атомов в молекуле

*Химическая формула* показывает, атомы каких элементов и в каком отношении соединены между собой в молекуле.

*Простые вещества* – молекулы, состоят из атомов одного и того же элемента.

*Сложные вещества* – молекулы, состоят из атомов различных химических элементов.

*Аллотропия* – явление образования химическим элементом нескольких простых веществ, различающихся по строению и свойствам.

*Международная единица атомных масс* равна  $1/12$  массы изотопа  $^{12}\text{C}$  – основного изотопа природного углерода.

<sup>1</sup> Albert Cotton Robert A., Geoffrey «BASIC INORGANIC CHEMISTRY» JOHN WILEY & SONS, INC. New York London Sydney Toronto 2000.

$$1 \text{ а.е.м} = 1/12 \cdot m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

*Относительная атомная масса (Ar)* – безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента (с учетом процентного содержания изотопов в природе) к 1/12 массы атома  $^{12}\text{C}$ .

*Средняя абсолютная масса атома (m)* равна относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.

$$Ar(\text{Mg}) = 24,312 \text{ (Mg)} = 24,312 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,037 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

*Относительная молекулярная масса (Mr)* – безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше 1/12 массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ .  $M_r = m_r / (1/12 m_a(^{12}\text{C}))$

$m_r$  – масса молекулы данного вещества;

$m_a(^{12}\text{C})$  – масса атома углерода  $^{12}\text{C}$ ;

$M_r = \sum Ar(\text{э})$ . Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех элементов с учетом индексов.

*Абсолютная масса молекулы* равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.

Число атомов и молекул в обычных образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения – моль.

*Количество вещества, моль.* Означает определенное число структурных элементов (молекул, атомов, ионов).

Обозначается  $n$ , измеряется в моль. Моль – количество вещества, содержащее столько же частиц, сколько содержится атомов в 12 г углерода.

*Число Авогадро ди Кваренья ( $N_A$ ).* Количество частиц в 1 моль любого вещества одно и то же и равно  $6,02 \cdot 10^{23}$ . (Постоянная Авогадро имеет размерность – моль $^{-1}$ ).

*Молярная масса* показывает массу 1 моля вещества (обозначается  $M$ ).

$$M = m / \nu$$

Молярная масса вещества равна отношению массы вещества к соответствующему количеству вещества и численно равна его относительной молекулярной массе, однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая – безразмерная.

$$M = N_A \cdot m \text{ (1 молекула)} = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r = M_r$$

Это означает, что если масса некоторой молекулы равна, например, 80 а.е.м. ( $\text{SO}_3$ ), то масса одного моля молекул равна 80 г. Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей (при замене, в случае необходимости, а.е.м. на г).

Например, уравнение реакции:  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ , означает, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора или, что одно и то же, два моля натрия реагируют с одним молем хлора.

Вещества в чистом виде в природе не встречаются. Природные вещества представляют собой смеси, состоящие иногда из очень большого числа различных веществ. Основными классами неорганических соединений являются *оксиды, кислоты, соли и основания*.

Оксиды представляют собой соединения элементов с кислородом. Оксиды подразделяют на солеобразующие и несолеобразующие. Солеобразующие оксиды делят на основные (образуют соли с кислотами), кислотные (образуют соли с основаниями) и амфотерные (образуют соли как с кислотами, так и с основаниями). Основным оксидам отвечают основания, кислотным — кислоты, а амфотерным — гидраты, которые проявляют как кислотные, так и амфотерные свойства.

Кислотные оксиды представляют собой ангидриды кислот ( $\text{SO}_2$  — серный ангидрид,  $\text{N}_2\text{O}_5$  — азотный ангидрид). Примеры:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  — несолеобразующие оксиды;  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  — кислотные оксиды;  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  — основные оксиды и т.д.

В настоящее время общепринятой является международная номенклатура оксидов. Согласно международной номенклатуре в названии оксида указывается валентность элемента:  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  — оксиды меди [II] и [III] соответственно. Существует также русская номенклатура, согласно которой окисью называется единственно возможный оксид элемента, в остальных случаях название дается в соответствии с числом атомов кислорода. Оксиды, в которых элемент проявляет низшую валентность, называются закисями. Примеры:  $\text{MgO}$  — окись магния;  $\text{NiO}$  — одноокись никеля;  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  — полтораоксид никеля;  $\text{Cu}_2\text{O}$  — полуоксид меди.

Пероксиды (перекиси) металлов являются солями перекиси водорода  $H_2O_2$  и лишь формально относятся к оксидам. Приставка *пер* в названии соединений обычно указывает на принадлежность соединения к перекисным, но существуют исключения: соли кислот  $HMnO_4$  (перманганаты) и  $HClO_4$  (перхлораты) перекисными не являются, а приставка *пер* в названии этих соединений указывает на максимальную насыщенность соединений кислородом.

*Гидроксиды (основания)* классифицируют по их силе (сильные – все щелочи кроме  $NH_4OH$  и слабые), а также по растворимости в воде (растворимые – щелочи и нерастворимые). Важнейшими щелочами являются  $KOH$  (едкое кали) и  $NaOH$  (едкий натр). В состав *кислот* входит водород, способный замещаться металлом, а также кислотный остаток. Коэффициент  $x$ , отвечающий количеству атомов водорода,  $a$ , следовательно, равный валентности кислотного остатка, называют основностью кислоты. Кислоты классифицируют по их силе ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  – сильные кислоты;  $HCN$  – слабая кислота), на кислородсодержащие ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) и бескислородные ( $HCN$ ,  $HI$ ); а также по основности ( $x$ ) –  $HCN$  – одноосновная кислота,  $H_2SO_3$  – двухосновная кислота,  $H_3PO_4$  – трехосновная кислота. Важнейшим свойством кислот является их способность образовывать соли с основаниями. Названия кислот образуют от того элемента, которым образована кислота, при этом названия бескислородных кислот оканчиваются словом водород ( $HCN$  – циановодород или синильная кислота). Названия кислород содержащих кислот образуют от того элемента, которым образована кислота, с добавлением слова кислота ( $H_3AsO_4$  – мышьяковая кислота,  $H_2CrO_4$  – хромовая кислота). В случаях, когда один элемент образует несколько кислот различие между кислотами проявляют в окончаниях названий (на *ная* или *овая* оканчиваются названия тех кислот, в которых элемент проявляет наивысшую валентность; на *истая* или *овистая* оканчиваются названия тех кислот, в которых элемент проявляет валентность ниже максимальной).

*Примеры:*  $HNO_3$  – азотная кислота, а  $HNO_2$  – азотистая кислота;  $H_3AsO_4$  – мышьяковая кислота, а  $H_3AsO_3$  – мышьяковистая кислота.

Одному и тому же оксиду могут соответствовать несколько кислот, при этом наиболее богатая водой форма имеет в названии приставку орто, а наименее богатая – мета (ортофосфорная кислота

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – на одну молекулу ангидрида  $\text{P}_2\text{O}_5$  приходится три молекулы воды; метафосфорная кислота  $\text{HPO}_3$  – на одну молекулу ангидрида  $\text{P}_2\text{O}_5$  приходится одна молекула воды). Следует также учитывать и то, что ряд кислот имеют исторически сложившиеся названия.

*Соли* являются продуктом замещения водорода в кислоте на металл или гидроксогрупп в основании на кислотный остаток. Нормальные (средние) соли получаются при полном замещении; кислые – при неполном замещении водорода кислоты на металл; основные – при неполном замещении гидроксогрупп основания на кислотный остаток. Кислая соль может быть образована только кислотой, основность которой 2 и более, а основная – металлом, заряд которого 2 и более.

Примеры:  $\text{NaHS}$ ,  $\text{KHCO}_3$  – кислые соли (гидросульфид натрия и гидрокарбонат натрия);  $\text{MgOHCl}$ ,  $\text{CaOHCl}$  – основные соли (хлориды гидроксо магния и кальция);  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuS}$  – нормальные соли (хлорид натрия и сульфид меди).

## 1.2. Основные законы общей химии. Стехиометрия. Химический эквивалент

Стехиометрия. Важнейшие стехиометрические законы. Закон сохранения массы вещества. Закон постоянства состава. Качественный и количественный состав вещества. Закон кратных отношений. Закон простых объемных отношений. Молярные объемы газов и паров. Закон Авогадро. Число Авогадро. Относительная плотность газов. Эквивалент, молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента. Закон эквивалентов.

Таблица 1

Название кислоты	Формула	Пример соли	Название соли
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	сульфат К
сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	сульфит Na
Соляная	$\text{HCl}$	$\text{Ca}(\text{Cl})_2$	хлорид Ca
иодоводородная	$\text{HI}$	$\text{KI}$	иодид К

сероводородная	$H_2S$	$Na_2S$	сульфид Na
Азотная	$HNO_3$	$KNO_3$	нитрат K
Азотистая	$HNO_2$	$NaNO_2$	нитрит Na
ортофосфорная	$H_3PO_4$	$K_3PO_4$	ортофосфат K
Хлорная	$HClO_4$	$NaClO_4$	перхлорат Na
хлорноватая	$HClO_3$	$NaClO_3$	хлорат Na
Хлористая	$HClO_2$	$NaClO_2$	хлорит Na
хлорноватистая	$HClO$	$NaClO$	гипохлорит Na
кремниевая	$H_2SiO_3$	$CaSiO_3$	силикат Ca
<b>Название кислоты</b>	<b>Формула</b>	<b>Пример соли</b>	<b>Название соли</b>
алюминиевая	$H_3AlO_3$	$K_3AlO_3$	алюминат K
ортоборная	$H_3BO_3$	$K_3BO_3$	ортоборат K
мышьяковая	$H_3AsO_4$	$K_3AsO_4$	арсенат K
мышьяковистая	$H_3AsO_3$	$K_3AsO_3$	арсенит K
двухфосфорная	$H_4P_2O_7$	$K_4P_2O_7$	дифосфат K
Угльная	$H_2CO_3$	$K_2CO_3$	карбонат K
фосфористая	$H_3PO_3$	$K_3PO_3$	фосфит K
фтороводород	$HF$	$KF$	фторид K
Хромовая	$H_2CrO_4$	$K_2CrO_4$	хромат K
Синильная	$HCN$	$KCN$	цианид K

**Стехиометрия** — раздел химии, в котором рассматриваются количественные, массовые или объемные отношения между реагирующими веществами.

Основу стехиометрии составляют следующие стехиометрические законы:

- 1) закон сохранения массы веществ;
- 2) закон постоянства состава;

- 3) закон кратных отношений;
- 4) закон простых объемных отношений;
- 5) закон Авогадро;
- 6) закон эквивалентов.

### 1.2.1. Закон сохранения массы веществ

**Закон сохранения массы веществ был сформулирован и экспериментально подтвержден М.В. Ломоносовым, 1748 г.; А. Лавуазье, 1789 г.**

В настоящее время он формулируется следующим образом:

Общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе веществ, получающихся в результате реакции.

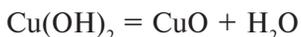
С точки зрения атомно-молекулярного учения, этот закон объясняется следующим образом: масса веществ является суммой масс составляющих их атомов.

Так как при химических реакциях сами атомы не меняются и не меняется их общее количество, то сохраняется постоянной и соответствующая им общая масса.

*Например:*



$$56 \text{ г} \quad \underbrace{44 \text{ г} \quad 100 \text{ г}}_{100 \text{ г}}$$



$$98 \text{ г} \quad \underbrace{80 \text{ г} \quad 18 \text{ г}}_{98 \text{ г}}$$

Закон сохранения массы вещества является частным случаем более общего закона природы — **закона сохранения материи и движения:**

*материя вечна, она не исчезает и не возникает из ничего, а только переходит из одной формы в другую.*

Закон сохранения массы вещества служит основой для осуществления реакций между различными веществами. Исходя из него, можно производить разнообразные расчеты по уравнениям химических реакций.

### 1.2.2. Закон постоянства состава

Обобщив многочисленные экспериментальные данные, французский ученый Ж.Л. Пруст сформулировал в 1808 году **закон постоянства состава**:

Всякое чистое вещество молекулярной структуры, независимо от способов его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав.

В настоящее время известен целый ряд веществ, например, оксидов, сульфидов, нитридов (соединений металлов с азотом), карбидов (соединений металлов с углеродом), силицидов (соединений металлов с кремнием) и других кристаллических неорганических соединений, которые имеют немолекулярную структуру, их состав зависит от условий получения.

Так, оксид титана (II) в действительности имеет состав от  $\text{TiO}_{0,7}$  до  $\text{TiO}_{1,3}$ . Такого типа вещества немолекулярной структуры закону постоянства состава не подчиняются.

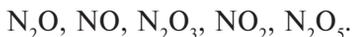
### 1.2.3. Закон кратных отношений

В 1803 году английский ученый Джон Дальтон установил закон кратных отношений:

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

Способность элементов вступать в соединения лишь определенными порциями свидетельствует о дискретном строении вещества.

Например, азот и кислород дают 5 оксидов:



Количества кислорода в них, приходящиеся на одно и то же количество азота, относятся как целые числа — 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

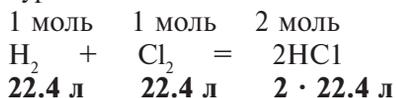
Это объясняется тем, что одинаковое количество атомов азота в молекулах разных оксидов связано с различным числом атомов кислорода.

### 1.2.4. Закон простых объемных отношений

Французский ученый Гей-Люссак, изучая соотношение между объемами газов, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции, в 1805 году пришел к обобщению, известному под названием **закона простых объемных отношений**:

Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов реакции, как небольшие целые числа.

Например, в реакции синтеза хлороводорода из элементов, протекавшей по уравнению:



один объем водорода реагирует с одним объемом хлора и образуется два объема хлороводорода (при одинаковых условиях)

$$V(\text{H}_2) : V(\text{Cl}_2) : V(\text{HCl}) = 1 : 1 : 2.$$

### 1.2.5. Закон Авогадро

В 1811 году итальянский физик А. Авогадро объяснил простые отношения между объемами газообразных участников реакции на основании установленного им закона. Закон Авогадро формулируется следующим образом:

В равных объемах любых газов и паров при одинаковых условиях содержится одинаковое количество молекул.

Закону Авогадро подчиняются только газообразные вещества. В газах промежутки между молекулами велики по сравнению с их размерами, а собственный же объем молекул очень мал. Общий объем газов определяется, главным образом, расстояниями между молекулами, примерно одинаковыми у всех газов (при одинаковых внешних условиях)<sup>1</sup>.

Если вещество находится в твердом или жидком состоянии, то его объем зависит от размеров самих молекул. Допустим, мы имеем моль воды и моль этилового спирта. Учитывая, что молярная масса

---

<sup>1</sup> *Dr. Ashleigh, J. Fletcher, Chemistry in building* © 2012 ISBN 978-87-403-0249-3.

воды  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$ , а плотность воды равна примерно  $1 \text{ г/мл}$ , найдем, что  $1 \text{ моль}$  воды, имеющий массу  $m = 18 \text{ г}$ , займет объем при комнатной температуре:

$$V = m/\rho = 18 \text{ г}/1 \text{ г/мл} = 18 \text{ мл.}$$

Моль этилового спирта, имеющий массу  $46 \text{ г}$  и плотность при тех же условиях  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,8 \text{ г/мл}$ , займет объем:

$$V = m/\rho = 46 \text{ г}/0,8 \text{ г/мл} = 57,5 \text{ мл.}$$

Если же воду и спирт испарить и полученные объемы паров привести к нормальным условиям, то они будут равны и составят  $22400 \text{ мл}$ , то есть увеличатся в среднем в  $1000$  раз. Это говорит об увеличении расстояний между молекулами веществ при переходе их из твердого или жидкого состояния в газообразное.

Из закона Авогадро выведены следующие **следствия**:

**Следствие 1.**

Моль любого газа при нормальных условиях занимает один и тот же объем, равный приблизительно  $22,4 \text{ л}$ .

Этот объем называется **молярным объемом** и обозначается  $V_{\text{мол}}$ :

$$V_{\text{мол}} = 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль.}$$

Масса одного и того же объема газа тем больше, чем больше масса его молекул. Если в равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул, то, очевидно, что отношение масс равных объемов газов будет равно отношению их молекулярных масс или отношению численно равных им молярных масс, то есть

$$m_1/m_2 = M_1/M_2,$$

где  $m_1$  – масса объема первого газа,  $m_2$  – масса такого же объема второго газа,  $M_1$  – молярная масса первого газа,  $M_2$  – молярная масса второго газа.

**Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа, взятого при тех же условиях, называется относительной** плотностью первого газа ко второму (обозначается буквой –  $D$ ).

$$D = m_1/m_2 \quad \text{при} \quad V_1 = V_2.$$

Относительная плотность первого газа по второму газу может быть рассчитана как отношение молярных масс этих газов

$$D = M_1/M_2,$$

откуда

$$M_1 = M_2 \cdot D.$$

Обычно плотность газов определяют по отношению к водороду  $M(H_2) = 2$  г/моль или к воздуху  $M(\text{возд.}) = 29$  г/моль.

В итоге получим:

$$M_1 = 2D_{H_2} \text{ и}$$

$$M_1 = 29D_{\text{возд.}}$$

Таким образом, зная плотность газа по водороду или по воздуху, можно легко определить его молярную, а, следовательно и относительную молекулярную массу и сформулировать **2-е следствие из закона Авогадро.**

#### **Следствие II.**

**Молярная масса вещества ( $M$ ), а значит, и относительная молекулярная масса ( $M_r$ ) вещества в газообразном состоянии численно равна удвоенной плотности паров этого вещества по водороду.**

Измерения объемов газов обычно производят при условиях, отличных от нормальных.

**Нормальными условиями** считаются:

давление  $P_0 = 101,325$  кПа (760 мм рт. ст., 1 атм.),

температура  $T_0 = 273$  К ( $t_0 = 0^\circ\text{C}$ ).

Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением, объединяющим газовые **законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:**

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0},$$

где  $V$  — объем газа при давлении  $P$  и температуре  $T$ ,  $V_0$  — объем газа при нормальном давлении  $P_0 = 101,3$  кПа и температуре  $T_0 = 273$  К.

### 1.2.6. Закон эквивалентов (В. Рихтер, 1793 г.)

Из закона постоянства состава следует, что химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях.

Возьмем, например, ряд соединений, в состав которых входит элемент водород:  $\text{HCl}$  – хлороводород,  $\text{H}_2\text{O}$  – вода,  $\text{NH}_3$  – аммиак,  $\text{CH}_4$  метан.

Атомы водорода соединяются со строго определенным числом атомов другого элемента, а поскольку атом каждого элемента имеет вполне определенную атомную массу, то количества соединяющихся друг с другом элементов строго определены. Так, в приведенных соединениях, формулы которых  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$ , на 1 атом водорода приходится: 1 атом хлора, 1/2 атома кислорода, 1/3 атома азота, 1/4 атома углерода<sup>1</sup>.

**Химическим эквивалентом элемента называется реальная или условная частица, которая может присоединять, замещать, высвобождать или каким – либо другим образом быть равноценна одному иону водорода  $\text{H}^+$  в ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.**

Исходя из определения, эквивалент для водорода равен 1 атому, а все, что соединяется, замещает или иным образом соответствует 1 атому водорода, будет эквивалентом другого вещества.

Так, в вышеприведенных соединениях  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$  эквивалент хлора будет равен 1 атому, кислорода – 1/2 атома, азота – 1/3 атома и углерода – 1/4 атома. Понятно, что 3 последние частицы являются не реальными, а условными.

Эквивалент элемента в соединении легко рассчитать по формуле:

$$\mathcal{E} = 1/V, \text{ где}$$

$\mathcal{E}$  – эквивалент элемента;

$V$  – валентность элемента в соединении.

Количество эквивалентов вещества выражают в молях.

Масса 1 моль эквивалентов вещества называется *молярной массой его эквивалента* ( $M_{\text{эко}}$ ).

---

<sup>1</sup> Shriver and Atkins' //«Inorganic Chemistry», Fifth Edition© 2014 ISBN 978–1–42–921820–7 P-851. Published in Great Britain by Oxford University Press.

Размерность молярной массы эквивалента – [г/моль].

Молярную массу эквивалента элемента можно рассчитать по формуле

$$M_{\text{экв}} = M/V,$$

где  $M_{\text{экв}}$  – молярная масса эквивалента элемента;  $M$  – молярная масса элемента;  $V$  – валентность элемента в соединении.

Так, в приведенных выше примерах молярные массы эквивалентов хлора, кислорода, азота и углерода соответственно равны:

$$M_{\text{экв}}(\text{Cl}) = 35,5/1 = 35,5 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{O}) = 16/2 = 8 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{N}) = 14/3 = 4,66 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{C}) = 12/4 = 3 \text{ г/моль}.$$

Понятия об эквивалентах и молярных массах эквивалентов распространяются также на сложные вещества.

*Эквивалентом сложного вещества* называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом любого другого вещества.

Для определения эквивалентов простых и сложных веществ удобно использовать понятие **фактор эквивалентности  $f$** .

**Фактором эквивалентности для вещества ( $f$ ) называется число, показывающее какая доля частицы (атома, молекулы) этого вещества равноценна одному иону водорода  $H^+$  в реакциях обмена или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.**

Эквивалент элемента можно рассчитать по формуле:

$$\Theta = 1 \cdot f_{\text{элемент}} = 1/V.$$

В свою очередь, фактор эквивалентности может быть найден:

для элемента –  $f_{\text{элемент}} = 1/\text{валентность элемента}$

для кислоты –  $f_{\text{кислоты}} = 1/\text{основность кислоты}$

для основания –  $f_{\text{основания}} = 1/\text{кислотность основания}$

для соли (средней) –  $f_{\text{соли}} = 1/n \cdot V$ ,

где  $n$  – число атомов металла,  $V$  – валентность металла.

Таким образом, эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ можно рассчитать по формулам, приведенным в *табл. 2*.

Как видно из приведенных формул, молярная масса эквивалента, как элемента, так и сложного вещества не всегда является посто-

янной величиной. Эквивалент и молярная масса эквивалента элемента зависят от валентности, которую проявляет элемент в соединении.

Таблица 2.

Эквиваленты и молярные массы эквивалентов

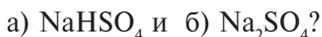
Элемент или сложное вещество	Эквивалент, Э, [ - ]	Молярная масса ( $M_{\text{экв}}$ ) эквивалента, [г/моль]
Элемент Например, Ca	$\text{Э}_{\text{эл}} = 1 \cdot f = 1/V$ $\text{Э}(\text{Ca}) = 1/2$	$M_{\text{экв}} = M \cdot f = M/V$ $M(1/2\text{Ca}) = 40/2 = 20$ г/моль
Кислота Например, $\text{H}_2\text{S}$	Экислоты= $1 \cdot f = 1/\text{основность}$ Экислоты= $1 \cdot f = 1/\text{основность}$	$M_{\text{экв}} = M \cdot f = M/\text{основность}$ $M(1/2\text{H}_2\text{S}) = 34 \cdot 1/2 = 17$ г/моль
Основание Например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Э}_{\text{осн}} = 1 \cdot f = 1/\text{кислотность}$ $\text{Э}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1/2$	$M_{\text{экв}} = M \cdot f = M/\text{кислотность}$ $M(1/2\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74/2 = 37$ г/моль
Соль Например, $\text{Al}_2\text{S}_3$	$\text{Э}_{\text{соли}} = 1 \cdot f = 1/n \cdot V = 1/n \cdot \text{основность}$ $\text{Э}[\text{Al}_2\text{S}_3] = 1/2 \cdot 3 = 1/6$	$M_{\text{экв}} = M \cdot f = M/n \cdot V = M/n \cdot \text{основность}$ $M(1/6\text{Al}_2\text{S}_3) = 150/6 = 25$ г/моль

Эквивалент и молярная масса эквивалента сложного вещества определяются конкретной реакцией, в которой участвует данное вещество.

Эквиваленты простых и сложных веществ

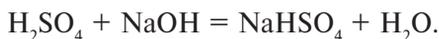
*Например.*

Чему равен эквивалент и молярная масса эквивалента серной кислоты в реакциях с раствором щелочи, если образуется:



*Решение.*

а) В реакции с образованием гидросульфата натрия серная кислота нейтрализуется не полностью:



В этой реакции серная кислота проявляет основность равную 1. Из этого следует, что фактор эквивалентности этой кислоты в дан-

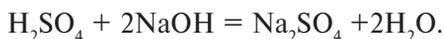
ной реакции равен 1. Найдем значение эквивалента кислоты в данной реакции:

$$\Theta(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot f = 1/\text{основность} = 1.$$

Найдем значение молярной массы эквивалента кислоты:

$$M_{\text{эКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot f = M/\text{основность} = 98/1 = 98 \text{ г/эКВ},$$

б) Сульфат натрия образуется при полной нейтрализации кислоты:



В этой реакции основность, проявляемая  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равна 2 и значение фактора эквивалентности в этом случае равно 2.

Отсюда:

$$\Theta(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot f = 1/\text{основность} = 1/2 \text{ моль},$$

$$M_{\text{эКВ}}(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = M/\text{основность} = 98/2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Для газообразных веществ удобно пользоваться понятием **молярный объем эквивалента** ( $V_{\text{эКВ}}$ ).

*Молярный объем эквивалента* представляет собой объем одного моль эквивалентов газообразного вещества при нормальных условиях. **Размерность молярного объема эквивалента [л/моль].**

Так, 1 моль эквивалентов водорода (один моль атомов H) имеет массу 1 г.

Используя следствие из закона Авогадро, нетрудно рассчитать объем, занимаемый одним эквивалентом водорода.

1 моль молекул  $\text{H}_2$  имеет массу 2 г и занимает объем 22,4 л, а объем, занимаемый одним эквивалентом водорода (одним моль атомов элемента водорода), который имеет массу 1 г, найдем из пропорции:

$$2 \text{ г } \text{H}_2 \rightarrow 22,4 \text{ л}$$

$$1 \text{ г } \text{H}_2 \rightarrow x \text{ л}$$

$$x = 11,2 \text{ л, т.е. } V_{\text{эКВ}}(\text{H}) = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Аналогично можно рассчитать молярный объем эквивалента для кислорода, который будет равен:

$$V_{\text{эКВ}}(1/2\text{O}) = 5,6 \text{ л/моль}.$$

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, называемый **законом эквивалентов (И. Рихтер.)**. В современной трактовке закон гласит:

массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Закон эквивалентов можно записать в следующем виде:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв1}}}{M_{\text{экв2}}}$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы взаимодействующих веществ;  $M_{\text{экв.1}}$  и  $M_{\text{экв.2}}$  – молярные массы эквивалентов.

Если вещества находятся в газообразном состоянии, удобно пользоваться понятием «молярный объем эквивалента» и следующей формулировкой **закона эквивалентов:**

**объемы реагирующих друг с другом газообразных веществ пропорциональны молярным объемам их эквивалентов.**

$$V_1/V_2 = V_{\text{экв1}}/V_{\text{экв2}}, \text{ где}$$

$V_1$  и  $V_2$  – объемы реагирующих газообразных веществ,

$V_{\text{экв1}}$  и  $V_{\text{экв2}}$  – молярные объемы их эквивалентов.

Используя рассмотренные стехиометрические законы, можно решать обширный круг задач. Примеры решения ряда типовых задач приведены ниже.

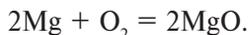
### 1.3. Решение типовых задач по теме

**а) Нахождение массы одного из участвующих в реакции веществ, а также массы продуктов реакции по известной массе другого вещества, участвующего в реакции.**

**Пример 1.**

При взаимодействии магния с кислородом образуется оксид магния. Определите массу магния, необходимую для реакции с кислородом массой 64 г, а также массу образующегося при этом оксида.

*Решение.* Напишем уравнение реакции:



Из уравнения видно, что 2 моль атомов магния реагируют с 1 моль молекул кислорода, образуя 2 моль оксида магния. Найдем количество вещества кислорода по заданной массе кислорода:

$$v(\text{O}_2) = m(\text{O}_2) / M(\text{O}_2) = 64 \text{ г} / 32 \text{ г/моль} = 2 \text{ моль}.$$

Исходя из стехиометрии, задаваемой уравнением реакции, можно установить, что количество вещества магния и оксида магния будут в 2 раза больше количества вещества кислорода.

Таким образом,

$$v(\text{Mg}) = v(\text{MgO}) = 4 \text{ моль}.$$

Масса 4 моль магния будет равна:

$$m(\text{Mg}) = v(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg}) = 4 \text{ моль} \cdot 24 \text{ г/моль} = 96 \text{ г}.$$

Масса оксида магния количеством вещества 4 моль будет равна:

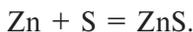
$$m(\text{MgO}) = v(\text{MgO}) \cdot M(\text{MgO}) = 4 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 160 \text{ г}.$$

**б) Нахождение масс реагирующих веществ по известной массе продукта реакции.**

**Пример 2.**

Чему равны массы цинка и серы, необходимые для получения сульфида цинка массой 485 г?

*Решение.* Напишем уравнение реакции:



Определим количество вещества, содержащееся в 485 г сульфида цинка:

$$v(\text{ZnS}) = m(\text{ZnS}) / M(\text{ZnS}) = \frac{485 \text{ г}}{97 \text{ г/моль}} = 5 \text{ моль, учитывая, что}$$

$$M_r(\text{ZnS}) = A_r(\text{Zn}) + A_r(\text{S}) = 65 + 32 = 97,$$

$$M(\text{ZnS}) = 97 \text{ г/моль}.$$

Из уравнения реакции видно, что 1 моль сульфида цинка образуется из одного моль цинка и одного моль серы. Составив соответствующие пропорции, найдем, что для получения 5 моль сульфида цинка потребуется 5 моль цинка и 5 моль серы. Зная количество вещества, можно легко рассчитать массу вещества:

$$m(\text{Zn}) = \nu(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 5 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} = 325 \text{ г},$$

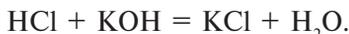
$$m(\text{S}) = \nu(\text{S}) \cdot M(\text{S}) = 5 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 160 \text{ г}.$$

в) Нахождение массы продуктов реакции по известным массам реагирующих веществ.

**Пример 1.**

Определите массу хлорида калия, образующегося при взаимодействии хлороводорода массой 219 г. с раствором, содержащим гидроксид калия массой 224 г.

*Решение.* Напишем уравнение реакции:



**Если в условии даны массы обоих участников реакции, то необходимо установить количества этих веществ (в молях), чтобы найти вещество, взятое в меньшем количестве (*найти недостаток*):**

$$\nu(\text{HCl}) = m(\text{HCl})/M(\text{HCl}) = \frac{219 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 6 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{KOH}) = m(\text{KOH})/M(\text{KOH}) = \frac{224 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 4 \text{ моль}.$$

Сравнивая найденные количества веществ, можно установить, что гидроксид калия взят для реакции в меньшем количестве (*недостаток*). По уравнению реакции HCl и KOH реагируют между собой в количествах 1 моль на 1 моль. С гидроксидом калия количеством вещества 4 моль прореагируют 4 моль HCl, а 2 моль HCl будут представлять собой *избыток*, не вступивший в реакцию.

Составим пропорцию, используя реагирующее вещество, взятое в меньшем количестве:

1 моль KOH образует 1 моль KCl,

4 моль KOH образуют x моль KCl,

$$x = 4 \text{ моль}.$$

Зная количество полученного вещества, легко рассчитать его массу:

$$m(\text{KCl}) = \nu(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) = 4 \text{ моль} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 298 \text{ г}.$$

### 1.3.2. Нормальное условие для газового состояния вещества

**Пример.** При 25 °С и давлении 745 мм рт. ст. некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Вычислить, какой объем займет это же количество газа при нормальных условиях.

**Решение.** Нормальными условиями газового состояния вещества принято считать состояние его при температуре  $T_0 = 273 \text{ К}$  (0 °С) и давлении  $P_0 = 101,325 \text{ кПа}$  (1 атм, 760 мм рт. ст.).

Нормальная температура по шкале Кельвина обозначается  $T_0$ , нормальное давление –  $P_0$ , объем газа при нормальных условиях –  $V_0$ . Привести объем газа к нормальным условиям значит пересчитать объем газа при данных условиях на объем его при нормальных условиях. Для этого используется уравнение, объединяющее законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$P \cdot V/T = P_0 \cdot V_0/T_0,$$

где  $P, V, T$  – давление, объем и температура газа при данных условиях,  $P_0, V_0, T_0$  – давление, объем и температура при нормальных условиях.

При расчете необходимо иметь в виду, что как объем, так и давление в обеих частях уравнения должны быть выражены в одних и тех же единицах.

Приведенное уравнение позволяет находить любую из указанных в нем величин, если остальные известны. В частности, определяя из него  $V_0$ , находим:

$$V_0 = P \cdot V \cdot T_0 / (P_0 \cdot T) = 745 \cdot 152 \cdot 273 / (760 \cdot 293) = 136,5 \text{ мл.}$$

#### ♦ Закон Авогадро.

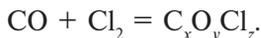
##### Нахождение объемов газообразных веществ.

#### Пример 1.

При взаимодействии оксида углерода (II) с хлором из одного объема оксида углерода и одного объема хлора образуется один объем фосгена. Установите формулу фосгена.

**Решение.** Так как в равных объемах газов (при прочих равных условиях) содержится одинаковое число молекул, то из данной задачи непосредственно вытекает, что с одним моль оксида углерода реагирует один моль хлора и образуется один моль фосгена. Обо-

значив состав образующейся молекулы  $C_xO_yCl_z$ , можно выразить происходящую реакцию уравнением:

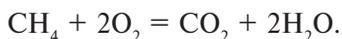


Подсчет числа атомов в левой части уравнения подсказывает, что в состав молекулы нового газа должны входить один атом углерода, один атом кислорода и два атома хлора. Следовательно, формула газа  $COCl_2$ .

### **Пример 2.**

При горении метана  $CH_4$  образуются оксид углерода (IV) и водяной пар. Каковы отношения между объемами участвующих в реакции газов, если они измерены при одинаковых условиях?

*Решение.* При полном сгорании метана на каждый его моль расходуется два моль кислорода, в результате чего образуется один моль оксида углерода (IV) и два моль водяного пара:



Это значит, что из одного объема метана и двух объемов кислорода образуется один объем оксида углерода (IV) и два объема водяного пара, измеренного при тех же условиях:

$$V(CH_4) = 2V(O_2).$$

### **Пример 3.**

Чему равны значения а) относительной плотности хлора по воздуху, б) массы 1 л хлора (при н.у.), в) объема 1 л хлора (при н.у.).

*Решение.* Отношение массы данного газа к массе такого же объема другого газа, взятого при той же температуре и том же давлении, называется плотностью первого газа по второму, то есть относительной плотностью. Относительная плотность может быть рассчитана и как отношение молярных масс. Молярная масса хлора равна 71 г/моль, средняя молярная масса воздуха равна 29 г/моль. Моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

Отсюда:

а)  $D_{\text{возд}} = M(Cl_2)/M(\text{возд.}) = 71/29 = 2,45;$

б) 22,4 л хлора имеют массу 71 г,

1 л хлора имеет массу  $x$  г,

$x = 71,1/22,4 = 3,17$  г;

в) 71 г хлора занимает объем 22,4 л,  
1 г хлора занимает объем  $x$  л,  
 $x = 22,4/71 = 0,32$  л.

♦ **Химчистки эквивалент.**

**Закон эквивалентов.**

**Пример 1.**

При растворении металла массой 0,0548 г в избытке раствора кислоты выделялся водород объемом 50,4 мл (н.у.). Вычислите значение молярной массы эквивалента металла.

*Решение.* Значение молярной массы эквивалента можно вычислить исходя из закона эквивалентов, который может быть выражен зависимостью:

$$m(\text{Me})/m(\text{H}_2) = M_{\text{экв}}(\text{Me})/M_{\text{экв}}(\text{H}),$$

где  $m(\text{Me})$  и  $m(\text{H}_2)$  массы металла и водорода,  $M_{\text{экв}}(\text{Me})$  и  $M_{\text{экв}}(\text{H})$  — молярные массы эквивалентов металла и водорода.

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то, как правило, его количество измеряется в единицах объема.

Поэтому целесообразно воспользоваться следующей зависимостью:

$$m(\text{Me})/V(\text{H}_2) = \Delta m(\text{Me})/V_{\text{экв}}(\text{H}),$$

где  $V(\text{H}_2)$  объем водорода;  $V_{\text{экв}}(\text{H})$  молярный объем эквивалента для водорода, равный 11,2 л/моль (11200 мл/моль).

В результате получаем:

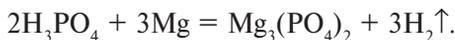
$$M_{\text{экв}}(\text{Me}) = m(\text{Me}) \cdot V_{\text{экв}}(\text{H})/V(\text{H}_2)$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}) = 0,0548 \cdot 11200/50,4 = 12,17 \text{ г/моль.}$$

**Пример 2.**

Вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты в реакциях: а) с магнием, б) с гидроксидом калия, если при этом образуется кислая соль  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

*Решение.* а) Реакция металла с кислотой приводит к образованию средней соли:



При получении фосфата в молекуле  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на металл замещаются все 3 атома водорода и кислота проявляет основность, равную 3. Фактор эквивалентности для этого случая будет равен:

$$f = 1/\text{основность} = 1/3.$$

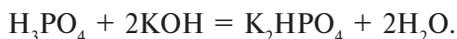
Отсюда определим эквивалент кислоты:

$$\text{Э} = 1/\text{основность} = 1/3 \text{ моль.}$$

Молярная масса эквивалента кислоты для этого случая:

$$M(1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f = 98 \cdot 1/3 = 32,67 \text{ г/моль.}$$

б) Напишем уравнение реакции, в результате которой получается гидрофосфат калия:



Из данной реакции следует, что только два атома водорода в молекуле ортофосфорной кислоты замещаются на металл, и в этом случае образуется кислая соль. Таким образом, основность серной кислоты в этой реакции равна 2 и фактор эквивалентности кислоты равен 1/2. Эквивалент кислоты определится:

$$\text{Э} = 1 \cdot f = 1 \cdot 1/\text{основность} = 1/2 \text{ моль.}$$

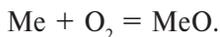
Молярная масса эквивалента кислоты для этого случая:

$$M(1/2 \text{ H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f = 98 \cdot 1/2 = 49 \text{ г/моль.}$$

### **Пример 3.**

При окислении металла массой 8,43 г образовался оксид массой 9,63 г. Вычислите значения молярных масс эквивалентов металла и его оксида.

*Решение.* Реакция протекает по схеме:



Учитывая закон сохранения массы вещества и зная массы металла и полученного оксида, найдем массу вступившего в реакцию кислорода:

$$m(\text{кислорода}) = m(\text{оксида}) - m(\text{металла}) = 9,63 - 8,43 = 1,20 \text{ г,}$$

согласно закону эквивалентов:

$$m(\text{Me})/m(\text{O}_2) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})/M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}),$$

$$\text{Эт}(\text{Me}) = m(\text{Me}) \cdot M(1/2\text{O})/m(\text{O}_2) = 8,43 \cdot 8/1,20 = 56,20.$$

Молярная масса эквивалента металла 56,20 г/моль.

Молярная масса эквивалента оксида может быть найдена как сумма молярных масс эквивалентов металла и кислорода:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{MeO}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}) = 56,20 + 8 = 64,2 \text{ г/ЭКВ.}$$

#### **Пример 4.**

Вычислите значения относительной атомной массы и молярной массы эквивалента некоторого элемента, зная, что массовая доля данного элемента в его оксиде составляет 46,74 % и что на один атом его в оксиде приходится два атома кислорода.

*Решение.* Из закона эквивалентов следует:

$$m(\text{Me})/m(\text{O}_2) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me})/M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}),$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}) = m(\text{Me}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{O})/m(\text{O}_2) = 46,74 \cdot 8/53,26 = 7,02.$$

Так как на 1 атом элемента в оксиде приходится 2 атома кислорода, то валентность элемента равна 4, а молярную массу эквивалента элемента найдем, преобразуя известное выражение

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{элемента}) = M/V, \text{ откуда}$$

$$M = M_{\text{ЭКВ}}(\text{элемента}) \cdot V = 7,02 \cdot 4 = 28,08 \text{ г/моль,}$$

*Относительная атомная масса равна 28,08.*

#### **Вопросы и упражнения для самоподготовки**

1. Чему равна масса гидроксида кальция, необходимого для нейтрализации раствора, содержащего хлороводород массой 730 г?
2. Определите массу серной кислоты, необходимой для нейтрализации раствора, содержащего гидроксид калия массой 280 г.
3. При взаимодействии негашеной извести  $\text{CaO}$  с водой массой 0,036 кг образовалась гашеная известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  массой 0,148 кг. Какова масса в граммах прореагировавшей негашеной извести?
4. Медь и серу одинаковой массы, по 0,064 кг, прокалили при высокой температуре с железом. Образовалось соединение, состав которого выражается формулой  $\text{CuFeS}_2$ . Чему равна масса в граммах вступившего в реакцию железа?
5. Оксид фосфора (V) вступил в реакцию с водой массой 27 кг. В результате образовалась ортофосфорная кислота. Рассчитайте массу в килограммах взятого для реакции оксида фосфора (V).
6. На оксид магния массой 80 г действовали азотной кислотой массой 300 г. Определите массу нитрата магния, образовавшегося в результате реакции.

7. При действии избытка концентрированного раствора серной кислоты на нитрат натрия массой 17 г была получена азотная кислота массой 11,34 г. Чему равен выход азотной кислоты в процентах от теоретически возможного?
8. При восстановлении оксида железа (III) углеродом образуется железо и оксид углерода (II). Чему равна масса древесного угля в г, массовая доля углерода в котором равна 96%, необходимая для восстановления железа из оксида железа (III) массой 1 кг? Ответ округлите до целого числа.
9. При неполном окислении сероводорода кислородом воздуха образуется свободная сера. Какова масса серы в граммах, получающаяся из сероводорода количеством 2 моль?
10. Найти массу серной кислоты в граммах, необходимую для полной нейтрализации гидроксида натрия массой 40 г.

**Расчеты для реакций с участием газообразных веществ**

1. Определите массу хлора в граммах, объем которого при нормальных условиях равен 200 л.
2. Относительная плотность газа по водороду равна 17. Найдите массу этого газа объемом 17 л (н.у.) в граммах. Ответ округлите до целого числа.
3. Определите массу воздуха (в кг), наполняющего комнату размером 543 м, при нормальном давлении и температуре 18 °С. Ответ округлите до целого числа.
4. Относительная плотность некоторого газа по воздуху равна 1,52. Какой объем в литрах займет при нормальных условиях этот газ массой 440,8 г?
5. Чему равна масса (в граммах) смеси газов объемом 100 л (н.у.), состоящей из равных объемов водорода и оксида углерода (II). Ответ округлите до целого числа.
6. Какой объем водорода в литрах (при 12 °С и 103 кПа) выделится при реакции алюминия массой 1 кг с избытком соляной кислоты? Ответ округлите до целого числа.
7. Вычислите объем в литрах, который займет при нормальных условиях водород массой 200 г
8. Сколько газов, из числа приведенных ниже, легче воздуха:  
 $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{NO}_2$ ?
9. Плотность криптона по воздуху равна 2,89. Из скольких атомов состоит молекула криптона?
10. Какой объем оксида углерода (IV) при н.у. требуется пропустить через раствор гидроксида кальция для получения карбоната кальция массой 250 г?

## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

---

### 2.1. Строение атома

Как следует из хронологической истории научного процесса в основном именно ученые-химики (Антуан Лавуазье, Джон Дальтон, Станислао Канницаро) пришли к выводу, что химические соединения состоят из определенного числа различных атомов. А. Лавуазье заложил фундамент новейшей химии, доказав, что масса действительно является фундаментальным свойством, сохраняющимся при химических реакциях. Дж. Дальтон превратил философические понятия относительно атомов в реальность<sup>1</sup>.

С. Канницаро предложил метод определения атомной массы на основе гипотезы А.Авогадро.

Вплоть до конца XIX в. в науке господствовало мнение, что материя состоит из мельчайших неделимых частиц, называемых атомами (от греч. *atomos* — неделимый). Считалось, то атомы данного элемента остаются неизменными при любых процессах и явлениях, и, следовательно, не могут состоять из более мелких частиц, т.е. атом понимали как самую мельчайшую частицу веществ, как твердый шарик, неделимый ни при каких условиях. Лишь в конце XIX в. В физике был сделан ряд открытий, свидетельствовавших о сложном строении атомов и возможность превращения при известных условиях одних атомов в другие. Были обнаружены:

Накануне XX в. Г. Герц открыл физическое явление, которое было названо фотоэффектом. Если облучать светом отрицательно заряженную пластинку, она разряжается, теряет электрический заряд. Если рядом будет расположена пластинка, в разомкнутой цепи возникает ток, названный фотоэлектрическим. Следовательно, электромагнитное излучение «выбивает» из металла отрицательно заряженные частицы, попадающие в окружающее пространство.

---

<sup>1</sup> Shriver and Atkins'//«Inorganic Chemistry», Fifth Edition© 2014 ISBN 978-1-42-921820-7 P-851. Published in Great Britain by Oxford University Press.

На рубеже XIX–XX вв. были открыты такие явления, как фотоэлектрический эффект, катодные лучи, рентгеновские лучи. Эти открытия свидетельствовали о сложной структуре атома. Большую роль в установлении сложной природы атома и расшифровке его структуры сыграло открытие и изучение радиоактивности (явление испускания некоторыми элементами излучения, способного проникать через вещества, ионизировать воздух, вызывать засвечивание фотографических пластинок). Впервые в 1896 г. радиоактивность обнаружена А. Беккерелем у соединений урана. Мария и Пьер Склодовские-Кюри обнаружили радиоактивность и у соединений тория, а в 1898 г. они открыли в составе урановых руд присутствие двух новых радиоактивных элементов – полония и радия. опыты супругов Кюри показали, что атомы радия в процессе радиоактивного излучения распадаются, превращаясь в атомы других элементов, в частности, в атомы гелия. Впоследствии было установлено, что другим продуктом распада радия является инертный газ радон.

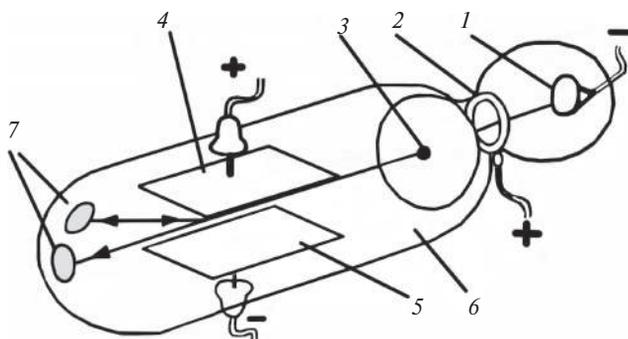
В 1903 г. Дж. Томсон предложил модель строения атома, согласно которой атом состоит из положительного ядра и электронов, которая впоследствии стала называться «булка с кишмишем». Согласно этой модели, атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома, и электронов, колеблющихся внутри этого заряда<sup>1</sup>.

Дж. Томсон разместил в трубке ещё два электрода, способных создавать на пути катодных лучей дополнительно электрическое поле. При этом произошло отклонение луча в сторону положительно заряженного электрода. Учёный пришёл к выводу, что катодные лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, названных впоследствии **электронами**. Наполняя трубку различными газами, Дж. Томсон неизменно наблюдал поток электронов, что позволило ему сделать вывод о том, что эти частицы содержатся в атомах всех элементов.

Напряжение, подаваемое на пластины 4 и 5, между которыми проходили катодные лучи, можно было уменьшать или увеличивать. Чем выше было напряжение на пластинах 4 и 5, тем сильнее отклонялся от прямолинейной траектории поток катодных лучей.

---

<sup>1</sup> Shriver and Atkins' //«Inorganic Chemistry», Fifth Edition© 2014 ISBN 978–1–42–921820–7 P-851. Published in Great Britain by Oxford University Press.



**Рис. 1. Катодная трубка Томсона:**

*1 – отрицательно заряженный электрод (катод), 2 – положительно заряженный электрод, 3 – отверстие, 4 и 5 – пластины электродов для отклонения катодных лучей, 6 – часть трубки, покрытая изнутри слоем вещества, светящимся под действием катодных лучей, 7 – светящееся пятно.*

Описанные Томсоном отрицательно заряженные частицы, несущие наименьший электрический заряд, получили название *электронов*.

**Наличие у атома положительно заряженной частицы**, названной **ядром** (английский физик Эрнест Резерфорд, 1911 г.)

Проводя опыты с потоком  $\alpha$  – частиц, Э. Резерфорд установил тонкую золотую фольгу, а затем становился видимым на специальном экране со светящимся покрытием (*рис. 2*). Подавляющее большинство этих частиц проходило сквозь металл, не изменяя своего направления. Некоторые частицы отклонялись в разных направлениях, что могло быть связано с наличием в атомах металла фольги одноимённо, т.е. положительно, заряженных образований. По вспышкам на экране можно видеть отклонения части альфа-частиц от прямолинейной траектории. Это могло означать только одно: атомы золота не сплошные, а состоят из «разряженных» пустот (сквозь которые альфа-частицы проходят беспрепятственно) и очень плотных областей, от которых альфа-частицы отскакивают, как мячик. Это явление известно под названием рассеяния  $\alpha$  – частиц.

Развивая эти представления, Э. Резерфорд в 1911 г. предложил ядерную модель строения атома. Существенным шагом в развитии представлений о строении атома стала предложенная в 1913 г. Н. Бором теория, объединившая, по сути, ядерную модель атома с

квантовой теорией света. Основные положения своей теории Бор сформулировал в виде следующих постулатов:

1) электрон может вращаться вокруг ядра только по некоторым определенным круговым орбитам стационарным орбитам);

2) двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии;

3) излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

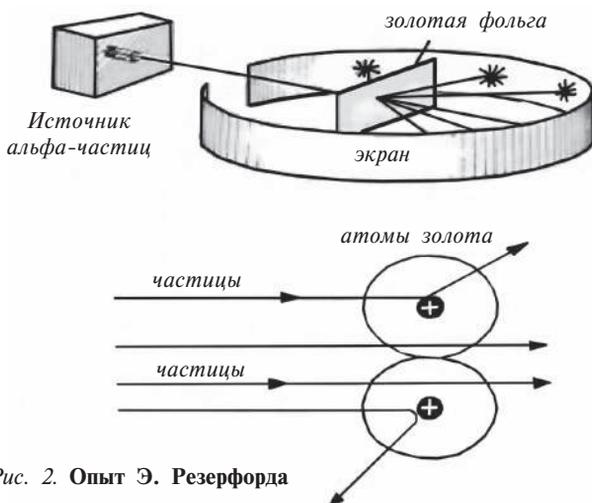


Рис. 2. Опыт Э. Резерфорда

В 1900 г. М. Планк предположил, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно. При этом, он определил энергию каждой такой порции как  $E=h \cdot \nu$  (уравнение Планка), где  $\nu$  – частота излучения;

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка. Т.е. согласно *определению Планка квант – это минимальная порция электромагнитного излучения с определенной частотой.*

В 1905 г. А. Эйнштейн при изучении явления фотоэлектрического эффекта пришел к выводу, что электромагнитная энергия существует только в форме квантов, а излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» – *фотонов*, энергия которых определяется уравнением Планка. Фотон не является ни частицей, ни волной – ему свойственна корпускулярно-волновая двойственность.

Атом и его строение. *Атом* любого элемента состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, в целом же атом – система электронейтральная.

Атомное ядро состоит из нуклонов: протонов (заряд +1, массовое число 1) и нейтронов (заряд 0, массовое число 1). Заряд ядра, равный порядковому номеру элемента в таблице Д.И. Менделеева, совпадает с числом протонов: массовое число ядра равно суммарному количеству протонов и нейтронов. У одного элемента возможно существование атомов с различным массовым числом ядер – изотопов, т.е. атомов с различным числом нейтронов и одинаковым числом протонов.

Согласно современным представлениям, *электрон* обладает одновременно свойствами волны и частицы, поэтому для описания его поведения нельзя пользоваться привычными характеристиками, такими как скорость и траектория движения. Вместо этого используют полную энергию электрона (сумма потенциальной и кинетической энергии) и вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства.

Состояние электрона в атоме характеризуется волновой функцией, являющейся решением *волнового уравнения Шредингера*. Из математического анализа уравнения вытекает дискретность значений энергии электрона, момента количества орбитального движения и проекции этого момента на выделенное в пространстве направление.

Дискретность выражается квантовыми числами: главным –  $n$ , орбитальным –  $l$ , магнитным –  $m_l$ . Четвёртое квантовое число –  $m_s$ , называют спиновым. Волновая функция при определённых значениях трёх квантовых чисел ( $n, l, m_l$ ) описывает состояние электрона, характеризующееся так называемой атомной орбиталью (АО). Каждой АО соответствует область пространства определённого размера, формы и ориентации, равноценная понятию электронного облака.

Электронное облако не имеет чётких границ, в связи с этим введено понятие граничная поверхность, т.е. поверхность с равной электронной плотностью, ограничивающая объём, который включает 90% заряда и массы электрона.

Форма и размер граничной поверхности считается формой и размером электронного облака.

Формы электронных облаков, соответствующие различным значениям  $l$ , представлены на *рис. 3*.

$s$  – Орбиталь имеет сферическую форму с увеличением электронной плотности по мере приближения к ядру.

$p$  – Орбиталь напоминает по форме объёмную восьмёрку или гантель, расположенной по осям координат по обе стороны от ядра ( $P_x, P_y, P_z$ ).

$d$  – Орбиталь имеет более сложную форму. Большинство из них представляют собой две объёмные восьмёрки со взаимно перпендикулярными осями, в точке их пересечения находится узел орбитали (ядро атома). Форма орбиталей  $f$  – типа ещё более сложна (*рис. 3*.)

## 2.2. Характеристика электронов квантовыми числами

*Главное квантовое число* –  $n$  определяет энергию АО и номер энергетического уровня, на котором находится электрон (т.е. допустимые уровни энергии электрона) и может принимать значения от единицы до бесконечности.

*Орбитальное квантовое число* –  $\ell$  определяет форму АО и энергетический подуровень (т.е. квантование вытянутости эллиптической орбиты) и может принимать значения от нуля до  $n - \ell$ .

*Магнитное квантовое число* –  $m_l$  определяет пространственную ориентацию данной АО и отчасти её форму (т.е. ориентацию электронных облаков в пространстве) и может принимать значения от  $-\ell \dots 0 \dots +\ell$ .

*Спиновое квантовое число* –  $m_s$  характеризует собственный момент импульса и связанный с ним магнитный момент (т.е. вращение электрона вокруг оси), и может принимать значения  $\pm 1/2$ .

Число АО в пределах энергетического подуровня определяется числовым значением магнитного квантового числа ( $2\ell + 1$ ). Число АО в пределах всего энергетического уровня равно сумме АО всех его подуровней.

Строение атома фтора выражается электронной формулой  $1s^2 2s^2 2p^5$  и электронно-графической формулой (*рис. 3*).

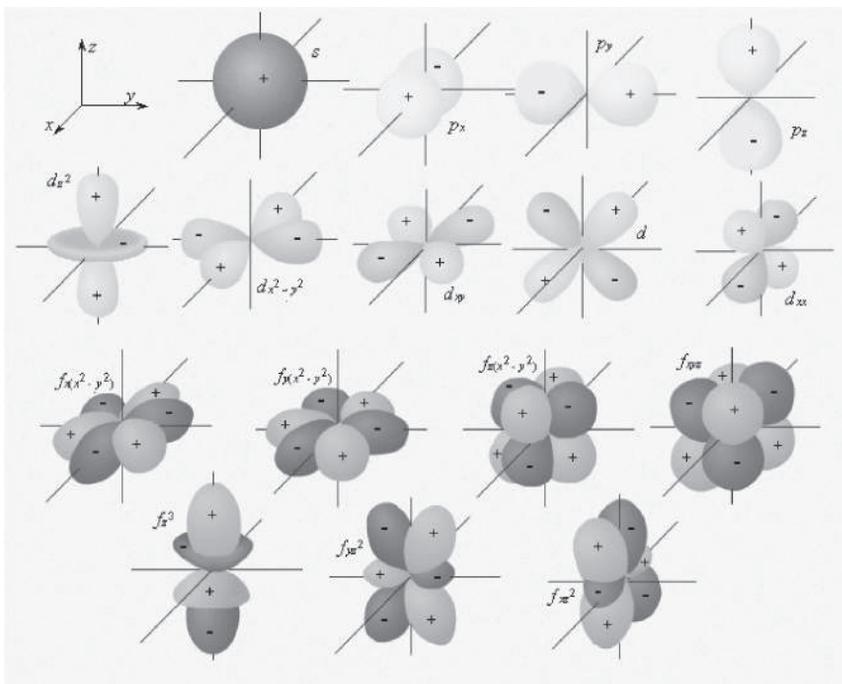
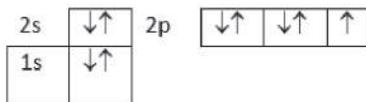


Рисунок 3. Изображение с помощью граничных поверхностей s-, p-, d- и f-орбиталей

Строение атома фтора выражается электронной формулой  $1s^2 2s^2 2p^5$  и электронно-графической формулой:



При заполнении АО действует *принцип Паули (или запрет Паули)*, согласно которому в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковые. Основным следствием этого принципа является то, что на одной АО не может находиться более двух электронов.

Состояние электронов в атоме должно отличаться значением хотя бы одного квантового числа. *При переходах электронов с одной орбиты на другую атом поглощает или излучает энергию.*

Принцип Паули определяет ёмкость (максимальное число электронов) энергетических уровней и подуровней, которая соответственно равна  $2n^2$  и  $2(2\ell + 1)$  т.е. удвоенному числу АО.

Заполнение энергетических подуровней подчиняется правилу Хунда, согласно которому устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.

Закономерная последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней в атомах с увеличением порядкового номера элемента выражается правилами Клечковского, которые называют правилом суммы  $n + \ell$ . Согласно I-му правилу Клечковского, при росте заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к орбиталям с большим значением этой суммы.

При одинаковом значении этой суммы порядок заполнения электронами энергетических подуровней определяется II-ым правилом Клечковского: при одинаковых значениях суммы главного и орбитального квантовых чисел заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.

Т.о. первым заполняется подуровень с меньшим значением  $n$  в этой сумме:

1 s → 2 s → 2 p → 3 s → 3 p → 4 s → 3 d → 4 p → 5 s → 4 d → 5 p → 6 s → ...

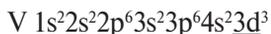
Правила Клечковского позволяют заранее предвидеть появление в периодической системе Д.И. Менделеева рядов из d-, а затем из f- элементов, которые находятся между s- и p- элементами больших периодов. Принадлежность элемента к электронному семейству определяется характером заполнения энергетических подуровней: s- элементы – заполнение внешнего s- подуровня при наличии на пред внешним уровне двух или восьми электронов, например:



p- элементы – заполнение внешнего p- подуровня, например:



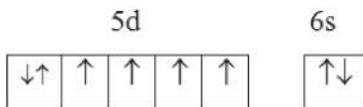
d – элементы – заполнение предвнешнего d- подуровня, например:



f – элементы – заполнение f- подуровня второго снаружи уровня, например:



Если на валентных энергетических уровнях имеются вакантные АО, то при возбуждении атома (получении ими порции энергии) становится возможным «разъединение» валентных электронов, то есть их переходы с тех подуровней, где все АО заняты полностью ( $\downarrow\uparrow$ ) или частично ( $\downarrow$ ) на другие валентные подуровни того же уровня, имеющие незаполненные АО. При этом с тех АО, которые в основном (соответствующем минимальной энергии атома) состоянии были заняты полностью, «уходит» по одному электрону последовательно, т.е. возможно несколько возбуждённых состояний. Возбуждение меняет валентное состояние атома (число его неспаренных электронов). Например, валентными электронами атома осмия в основном состоянии являются следующее:  $5d^6 6s^2$ . Их распределение по квантовым ячейкам:



(атом осмия находится в 4-валентном состоянии).

При этом как на пятом, так и на шестом уровнях имеются вакантные АО. Получение атомом осмия двух последовательных порций энергии приводит к следующим возбуждённым состояниям – атом осмия находится: 1) в шести валентном состоянии; 2) в 8 – валентном состоянии.

В настоящее время периодический закон формулируется следующим образом: **«свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов, находящиеся в периодической зависимости от зарядов ядра атомов элементов».**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 2012.

Периодичность в изменении свойств химических элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, является результатом периодического повторения структуры внешнего электронного слоя, что связано с последовательным заполнением атомных орбиталей в соответствии с принципом наименьшей энергии. Каждый элемент в одно и то же время обладает как набором сугубо индивидуальных свойств, связанных с особенностью строения его атомов, так и совокупностью свойств, сходных со свойствами его электронных аналогов.

Химический элемент – это вид атомов, характеризующихся определённым зарядом ядра равным порядковому номеру в периодической системе. Он может существовать как в форме изолированных атомов или ионов, так и в форме атомов и ионов в составе соединений с другими атомами.

Химические соединения состоят из атомов или ионов, находящихся в связанном состоянии, и характеризуются определённым составом и строением. Они могут существовать в различных формах и состояниях, в виде как кристаллов, так и изолированных молекул.

### **2.3. История открытия периодической системы и периодического закона элементов**

Периодическая система Д.И. Менделеева – это наглядное графическое изображение периодического закона. Наиболее распространена её так называемая короткопериодная форма.

В структуре таблицы (системы) выделяют периоды, группы и подгруппы.

Периодом называют горизонтальную совокупность элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра. Каждый период начинается  $s$  – элементом с конфигурацией внешнего электронного уровня  $ns^1$  и завершающийся  $p$  – элементом с конфигурацией внешнего электронного уровня  $ns^2np^6$  (кроме первого периода, который заканчивается гелием –  $1s^2$ ). Номер периода определяется значением главного квантового числа внешнего электронного уровня. Первые три периода называют малыми и состоят они только из  $s$ - и  $p$  – элементов. Четыре остальных периода называют большими. В составе четвёртого и пятого периодов появляются  $d$  – элементы, а в

шестой и седьмой периоды входят f – элементы. В связи с закономерным изменением электронного строения атомов в пределах малых периодов свойства элементов изменяются резко, в больших периодах – медленно.

Группой называют совокупность элементов, расположенных в таблице вертикально в порядке возрастания заряда ядра. В периодической системе находится 8 групп т.к. на внешнем электронном уровне не может быть больше восьми валентных электронов. Каждая группа состоит из главной и побочной подгрупп. В состав главных подгрупп входят только s- или p- элементы, а побочных – d- и f- элементы (f- элементы вынесены в отдельные строки внизу таблицы).

#### **2.4. Электронная структура атомов и периодическая система элементов**

Атомы элементов одной подгруппы являются полными электронными аналогами, т.е. распределение валентных электронов по уровням полностью совпадает (за некоторыми исключениями, например, Nb –  $5s^14d^4$  вместо  $5s^24d^3$ ). Атомы элементов группы в целом не являются полными электронными аналогами. Рассмотрим характер изменения некоторых свойств элементов с изменением заряда ядра их атомов. Радиусы атомов элементов и ионов – условные величины. Их обычно вычисляют из межатомных (межядерных) расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также и от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества. Атомные радиусы в периоде с увеличением зарядов ядра в основном уменьшаются (что не исключает локальных максимумов) в связи с увеличением сил кулоновского притяжения. Радиусы одинаково заряженных ионов изменяются по такому же закону.

В подгруппе с увеличением заряда ядра атомные и ионные радиусы, как правило, увеличиваются, что связано с увеличением числа электронных уровней. Энергия ионизации (I) (потенциал ионизации) в периоде возрастает с ростом заряда ядра (хотя и не монотонно т.к. зависит от энергетического состояния электрона), в главных и третьей побочной подгруппах – убывает сверху вниз в связи с появлением нового энергетического уровня.

В остальных побочных подгруппах энергия ионизации возрастает с ростом заряда ядра.

Сродством к электрону ( $E$ ) – называют энергию, которая выделяется при присоединении дополнительного электрона к атому, иону или молекуле. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов. Сродство к электрону зависит не только от заряда атома, но и степени заполнения атомных орбиталей валентных уровней.

Электроотрицательность ( $\chi$ ) представляет собой обобщенную характеристику элемента, связанную не с электронами на отдельных орбиталях, а с внешними электронами вообще, определяемую как сумма энергии ионизации и сродства к электрону. Под электроотрицательностью понимают относительную характеристику способности атома, притягивать электронную пару. Относительная электроотрицательность в периоде возрастает и уменьшается в подгруппе с ростом заряда ядра. Относительную  $\chi$  по Полингу определяют, как отношение  $\chi$  элемента к  $\chi$  атома лития.

Окислительная способность элемента меняется так же, как и электроотрицательность, а восстановительная – наоборот.

Плотность простых веществ в периоде обычно проходит через максимум, лежащий примерно по середине периода и закономерно возрастает в подгруппе с ростом заряда ядра.

Основные свойства высших оксидов и гидроксидов элементов в периоде закономерно ослабляются, что связано с увеличением силы притяжения гидроксид-ионов к центральному атому с ростом заряда его ядра и уменьшением атомного радиуса, а в подгруппе, в основном, усиливаются, потому что атомный радиус элементов возрастает.

Кислотные свойства этих соединений изменяются в обратном направлении. Неметаллические свойства в периоде, как правило усиливаются слева направо, а в подгруппе – ослабевают сверху вниз, металлические – наоборот. Граница между металлами и неметаллами в таблице проходит по диагонали В-Ат таким образом, что все неметаллы находятся в верхней правой части таблицы (исключение составляют  $d$  – элементы).

*Пространство вокруг атомного ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют **атомной орбиталью (АО) или электронным облаком**. Орбитали часто изображают квадратиком который называется квантовой ячейкой. Занимая ту или иную*

атомную орбиталь, электрон образует электронное облако (электронную орбиталь). Формы электронных облаков аналогичны атомным орбиталям.

Любое устойчивое состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами:

главное квантовое число	$n$
орбитальное квантовое число	$l$
магнитное квантовое число	$m_l$
спиновое квантовое число	$m_s$

**Главное квантовое число – ( $n$ )** – характеризует общую энергию электрона в атоме, определяет энергетический уровень электрона (период), удалённость его от ядра и размеры электронных облаков

Для реально существующих атомов оно принимает значения целых чисел от 1 до бесконечности (1, 2, 3 и т.д.). На данный момент до 7, соответственно номеру периода в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

**Энергетический уровень** – это совокупность орбиталей, имеющих одинаковое значение главного квантового числа.

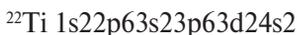
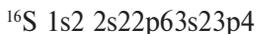
## 2.5. Решение типовых задач по теме

### **Пример 1.**

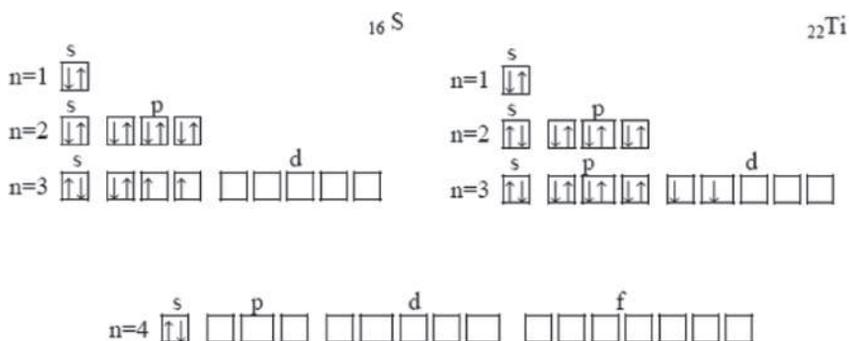
Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым (энергетическим) ячейкам.

*Решение:* чтобы составить электронную формулу атома любого элемента, следует знать номер данного элемента в периодической системе и выполнить требования основных положений, определяющих распределение электронов в атоме.

Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для элементов № 16 (сера) и № 22 (титан) электронные формулы имеют вид:



Электронная структура атомов может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей (АО); такое изображение называют *электронно-графической формулой*. Квантовую ячейку обозначают в виде прямоугольника или линейки, а электроны в этих ячейках обозначают стрелками.



### Пример 2.

Какую высшую и низшую степень окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

*Решение:* номер группы периодической системы, в которой находится элемент, равен высшей степени окисления его атома, которая может проявляться не у всех элементов данной группы (кислород, фтор). Для некоторых элементов (например, медь, серебро и др.) известны соединения, где они проявляют степень окисления большую, чем номер группы. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьми электронной оболочки ( $ns^2np^6$ ). Мышьяк, селен и бром находятся соответственно в V, VI, и VII группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня  $4s^2 4p^3$ ,  $4s^2 4p^4$  и  $4s^2 4p^5$ .

Ответ на вопрос см. табл.

Элемент	Степень окисления		Соединения
	высшая	низшая	
As	+5	-3	$H_3AsO_4$ , $H_3As$
Se	+6	-2	$SeO_3$ , $Na_2Se$

**Ключевые слова.**

Периодический закон, периодическая система, период, порядковый номер, ряды, группа, главная, побочная группа, электрон, Дж. Томсон, ядерная модель, орбиталь, энергетический уровень, подуровень, спаренные электроны, спины, ячейка.

**Контрольные вопросы**

1. Каким элементом начинается каждый период и каким элементом он заканчивается?
2. Как изменяются свойства элементов в периодах с возрастанием атомной массы?
3. Как изменяются свойства элементов в главных подгруппах с увеличением атомной массы?
4. По какой формуле можно рассчитать максимальное электронов в электронном слое?
5. Перечислите элементы d- семейства четвертого периода.
6. Почему литий проявляет более металлические свойства, чем углерод?
7. Чем объясняется химическая пассивность инертных элементов?
8. Почему цинк обладает более слабыми металлическими свойствами, чем кальций?
9. Почему в главных подгруппах с возрастанием зарядов ядер усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические?
10. У какого элемента более резко выражены неметаллические свойства — у фосфора или висмута?

## 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

---

### 3.1. Ковалентная связь. Способы образования ковалентной связи

Электроотрицательностью элемента называют способность его атома притягивать и удерживать около себя электроны.

Учение о химической связи — центральный вопрос современной химии. Без него нельзя понять причин многообразия химических соединений, механизм их образования, строения и реакционной способности. Образование молекул из атомов приводит к выигрышу энергии, так как в обычных условиях молекулярное состояние устойчивее, чем атомное.

Рассмотрим образование молекулы водорода как один из простейших случаев химической связи.

Как известно, атом водорода имеет один  $S$  — электрон. Если сталкиваются два атома водорода, имеющие  $S$  — электроны с антипараллельными спинами, то эти электронные облака могут частично прикрывать друг-друга, образуя электронную пару, принадлежащую двум атомам водорода одновременно. В месте перекрывания возникает повышенная электронная плотность, которая притягивает к себе ядра атомов, обеспечивая прочность связи их в единую молекулу<sup>1</sup>.

Если две атомные орбитали могли быть одинаковыми (если взаимодействуют два одинаковых атома, например, два атома водорода:  $H + H \rightarrow H_2$ ), то образовавшиеся орбитали будут различными: одна в результате положительной интерференции будет иметь более высокую энергию, чем любая из прежде существовавших атомных орбиталей, другая — более низкую в результате отрицательной интерференции.

Для образования молекулы водорода из двух атомов можно изобразить изменение формы и энергии орбиталей в виде следующей схемы:

---

<sup>1</sup> *Shriver and Atkins' // «Inorganic Chemistry», Fifth Edition © 2014 ISBN 978-1-42-921820-7 P-851. Published in Great Britain by Oxford University Press.*

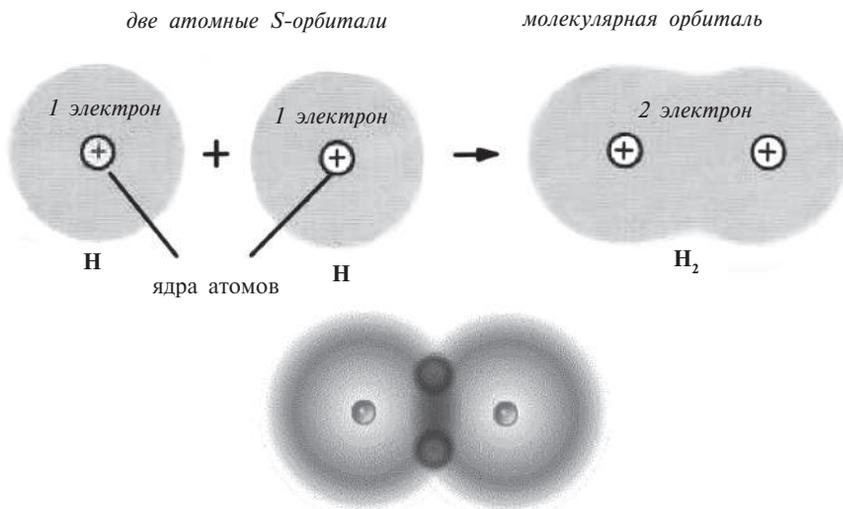


Рис. 4. Возникновение ковалентной связи при образовании молекулы водорода из двух атомов водорода

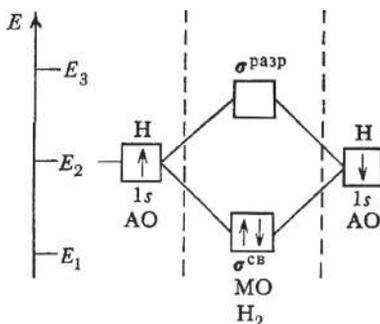


Рис. 5. Энергетическая схема образования молекулы водорода H<sub>2</sub>

Стоит обратить внимание на несколько нюансов:

1. Число орбиталей не меняется: в двух атомах водорода было по одной атомной орбитали (1s-орбиталь атом А, которую я для удобства обозначил красным цветом, и 1s-орбиталь атома В, обозначенная синим), вместе – две орбитали), стало две орбитали.

2. До взаимодействия атомные орбитали были совершенно одинаковыми по форме и по энергии (красный и синий цвет не обозначают различия между ними – просто иначе мы запутаемся в

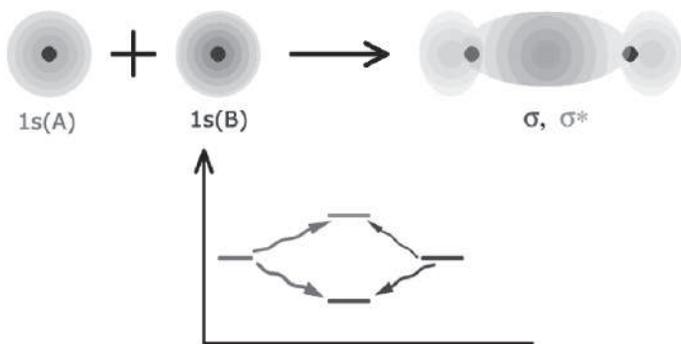
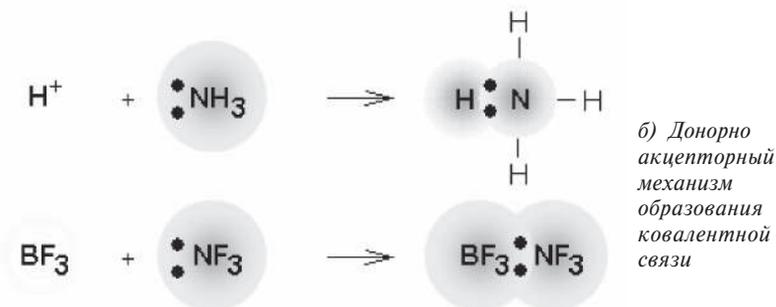
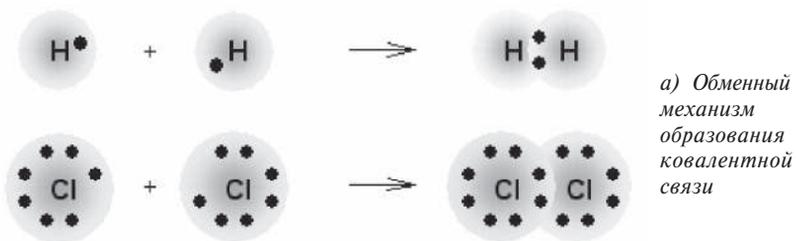


Рис.6. Образование молекулы водорода

рисунке). После взаимодействия две молекулярные орбитали ( $\sigma$  и  $\sigma^*$ ) отличаются и друг от друга, и от своих «прародительниц».

3. Орбиталь  $\sigma^*$  (серо-зеленого цвета) состоит из двух половинок, не соединенных друг с другом. Это не должно удивлять, потому что мы говорим о волнах. Волна не обязана быть непрерывной, в некоторых местах ее амплитуда вполне может быть нулевой, в частности, в результате интерференции.



Запас энергии молекулы водорода состоящей из двух атомов, меньше, чем двух отдельно взятых атомов. При большем сближении ядер атомов энергия начинает увеличиваться, поэтому степень перекрывания электронных облаков ограничена.

Таким образом, при образовании химической связи происходит взаимное перекрывание орбиталей.

Такая химическая связь, образованная посредством общих электронных пар носит название **ковалентной** связи.

Это двух электронная и двух центровая (удерживает двое ядер) связь. Соединения с ковалентной связью: неполярную и полярную.

### 3.2. Полярная и неполярная ковалентная связь

В случае **неполярной ковалентной связи** электронное облако, образованное общей парой электронов, или электронное облако связи, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов.

Примером является двухатомные молекулы, состоящие из атомов одного элемента  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$  и т.д., в которых электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам

В случае **полярной ковалентной связи** электронное облако связи смещено к атому с большей относительной электроотрицательностью.

Примером могут служить молекулы летучих неорганических соединений;  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  и др. (рис. 7.)

Электронная пара смещена к атому хлора, так как относительная электроотрицательность атома хлора (2,83) больше чем атома водорода (2, 1).

Ковалентная связь образуется не только за счет прикрывания одноэлектронных облаков — это обменный механизм образования ковалентной связи.

Возможен и другой механизм ее образования — донорно — акцепторный. В этом случае химическая связь возникает за счет двух: электронного облака одного атома и свободной орбитали другого атома.

Рассмотрим в качестве примера механизм образования иона аммония  $NH_4^+$ . В молекуле аммиака атом азота имеет неподеленную пару электронов (двух электронное облако):  $N-$ :

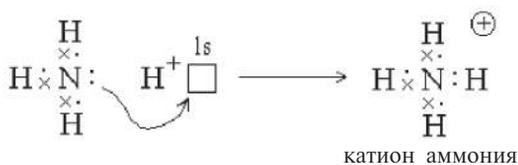
## Механизм образования ковалентной полярной связи



Рис. 7. Образование молекулы HCl

У иона водорода свободна (не заполнена) 1S – орбиталь. При образовании иона аммония двух электронное облако азота становится общим для атомов азота и водорода, т.е. оно превращается в молекулярное электронное облако. А значит, возникает четвертая ковалентная связь.

Процесс образования иона аммония можно представить схемой.



крестиками отмечены электроны, первоначально принадлежавшие водороду, а точками – азоту

Рис. 8. Образование иона аммония

Атом, предоставляющий не поделенную электронную пару, называется **донором**, принимающий ее (т.е. предоставляющий свободную орбиталь), называется **акцептором**. Механизм образования ковалентной связи за счет двух электронного облако одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора) называется донорно-акцепторным.

Образованная таким путем ковалентная связь называется донорно-акцепторной или координационной связью.



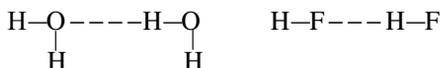
В сложных молекулах часто сочетаются разные типы химической связи. Например, в молекуле сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  атомы натрия соединены с кислородом посредством ионной связи, а сера с кислородом — посредством ковалентной связи. Таких примеров можно привести очень много.

### 3.4. Водородная связь

Некоторые соединения водорода с сильно электроотрицательными неметаллами имеют аномально высокие температуры кипения:

	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
$\underline{\text{H}_2\text{O}}$	+100	$\underline{\text{HF}}$	+19
$\underline{\text{H}_2\text{S}}$	-60	$\underline{\text{HCl}}$	-84
$\underline{\text{H}_2\text{Se}}$	-41	$\underline{\text{HBr}}$	-67
$\underline{\text{H}_2\text{Te}}$	-2	$\underline{\text{HI}}$	-35

Температуры кипения воды и фтористого водорода, выпадающие из общей закономерности в приведенных рядах соединений, свидетельствуют о наличии специфического взаимодействия между молекулами. Связи в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$  сильно полярны. Вследствие кулоновского взаимодействия происходит притяжение противоположно заряженных концов молекул, и возникает межмолекулярная водородная связь:



Энергия такой связи составляет 20–30 кДж/моль, что на порядок меньше энергии ковалентной связи. Тем не менее, водородная связь обуславливает существование в газовой фазе димерных молекул воды и фтористого водорода.

### 3.5. Металлическая связь

**Металлическая связь** — особый вид химической связи, присущий исключительно металлам. Такой тип химической связи называется металлической связью.

Сущность ее в том, что от атомов металлов постоянно отрываются электроны, которые перемещаются по всей массе куска металла. Атомы металла, лишённые электронов, превращаются в положительные ионы, которые стремятся снова притянуть к себе свободно движущиеся электроны. Одновременно другие атомы металла отдают электроны. Таким образом, внутри куска металла постоянно циркулирует так называемый электронный газ, который прочно связывается как бы обобществленными одновременно всеми атомами металла. Такой особый тип химической СВЯЗИ между атомами металлов обуславливает как физические, так и химические свойства металлов.

#### ◆ Типы кристаллических решеток.

Почти все твердые вещества имеют кристаллическое строение. Структуру кристаллов называют кристаллической решеткой могут образовывать как одинаковые, так и разные частицы.

У хлорида натрия  $\text{NaCl}$  кристаллическая решетка образована ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  поэтому она называется ионной.

В ее узлах поочередно располагаются ионы натрия и хлора. Они связаны друг с другом силами электростатического притяжения. Кристалл представляет собой как бы единое целое. Таким образом, в твердом агрегатном состоянии мы находим только ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Лишь в газообразном состоянии  $\text{NaCl}$  существует в виде молекул.

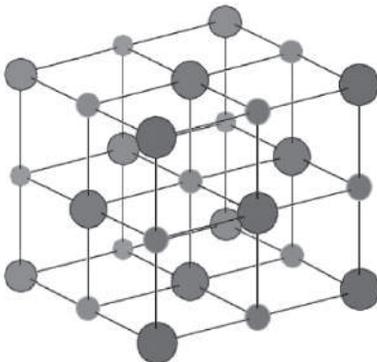


Рис.10. Кристаллическая решётка  $\text{NaCl}$   
Голубой цвет =  $\text{Na}^+$   
Зеленый цвет =  $\text{Cl}^-$

Кристаллическая решетка может быть образована не ионами, а атомами. Например, в узлах кристаллической решетки алмаза или графита находится атомы углерода, связанные между собой ковалентной химической связью.

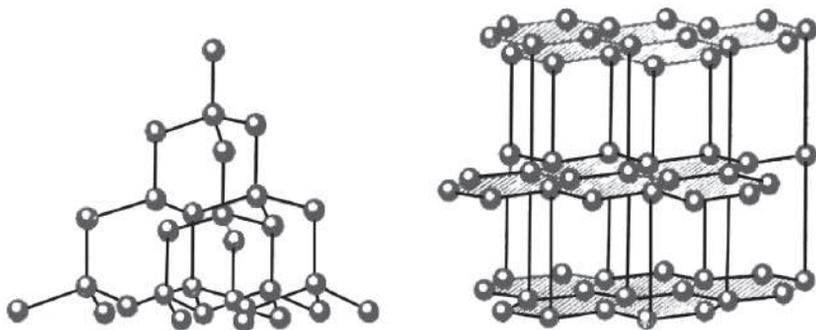


Рис. 11. Кристаллические решетки алмаза (слева) и графита (справа)

Таким образом, кристалл представляет собой как бы гигантскую молекулу. Такие кристаллические решетки называются атомными.

Формулу простого вещества йода записывают  $I_2$  поскольку молекулы йода состоят из двух атомов. В узлах кристаллической решетки йода располагаются молекулы  $I_2$ , поэтому такая кристаллическая решетка называется молекулярной.

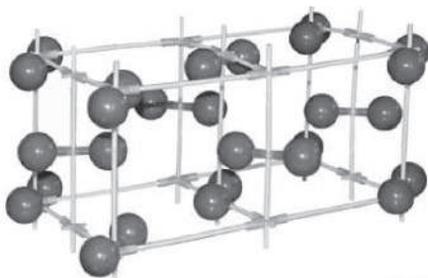


Рис.12. Кристаллическая решетка йода, льда и т.д.

Молекулярные кристаллические решетки образуются молекулами и не только простых веществ, но сложных, таких, как оксид углерода (в твердом виде сухой лед»), вода (в твердом кристаллическом состоянии).

Среди всех видов кристаллических решеток молекулярные самые непрочные. В связи с этим вещества с молекулярной кристаллической решеткой имеют наиболее низкие температуры плавления. Наиболее прочные решетки атомные, где имеет место ковалентной связи.

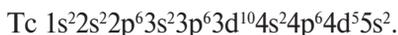
### 3.7. Решение типовых задач по теме «Строение атома и химическая связь»

1. Напишите электронную формулу атома технеция. Сколько электронов находится на d-подуровне предпоследнего электронного слоя? К какому электронному семейству относится элемент?

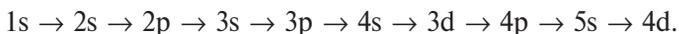
*Решение.*

Атом Tc в таблице Менделеева имеет порядковый номер 43. Следовательно, в его оболочке содержится 43 электрона.

В электронной формуле распределяем их по подуровням согласно порядку заполнения (в соответствии с правилами Клечковского) и учитывая емкость подуровней:



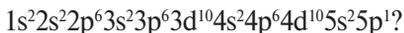
При этом порядок заполнения подуровней следующий:



Последний электрон располагается на 4d-подуровне, значит, технеций относится к семейству d-элементов. На d-подуровне предпоследнего (4-го) слоя находится 5 электронов.

*Ответ:* **5, d.**

2. Атом какого элемента имеет электронную конфигурацию



*Решение.*

Количество электронов в оболочке нейтрального атома составляет 49. Поэтому его заряд ядра и, следовательно, порядковый номер, также равны 49. В периодической системе Д.И. Менделеева находим, что этот элемент — индий.

*Ответ:* **In.**

3. У какого из перечисленных ниже соединений наименее выражены кислотные свойства?

а)  $\text{HNO}_3$ , б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , г)  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ .

*Решение.*

Приведенные кислородсодержащие соединения являются гидроксидами элементов главной подгруппы V группы таблицы Менделеева. Известно, что кислотные свойства гидроксидов ослабевают сверху вниз в подгруппе.

Поэтому в указанном ряду наименее выраженными кислотными свойствами обладает  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ .

*Ответ:  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ .*

4. Укажите тип гибридизации орбиталей бора в молекуле  $\text{BBr}_3$ .

*Решение.*

В образовании трех ковалентных связей между бором и атомами брома участвуют одна s- и две p-орбитали атома бора, свойства которых различаются. Поскольку все химические связи в молекуле  $\text{BBr}_3$  равноценны, атом бора подвергается гибридизации. В ней принимают участие указанные выше три орбитали внешнего электронного слоя.

Следовательно, тип гибридизации —  $\text{sp}^2$ .

*Ответ:  $\text{sp}^2$ .*

5. По данным периодической системы составьте эмпирическую формулу высшего оксида свинца. Какова его молярная масса?

*Решение.*

Свинец находится в 4-й группе периодической системы, поэтому его высшая степень окисления равна +4. Атом кислорода в оксидах имеет степень окисления -2, следовательно в молекуле оксида на каждый атом свинца приходится два атома кислорода. Формула высшего оксида —  $\text{PbO}_2$ .

Вычислим его молярную массу:  $207 + 2 \cdot 16 = 239$ .

*Ответ: 239 г/моль.*

6. Какие виды химической связи имеются в молекуле  $\text{NH}_4\text{I}$ ?

*Решение.*

Молекула  $\text{NH}_4\text{I}$  состоит из ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{I}^-$ , между которыми имеется ионная связь.

В ионе  $\text{NH}_4^+$  четыре связи являются ковалентными полярными, причем одна из них образована по донорно-акцепторному типу.

*Ответ: ионная, ковалентная полярная, донорно-акцепторная.*

### **Ключевые слова**

*Химическая кинематика, скорость химических реакций, концентрация, константа скорости реакции, температура, правило Вант-Гоффа, активация, энергия активации, катализаторы, ингибиторы, обратимые и необратимые реакции, химическое равновесие, принцип Ле Шателье.*

### **Контрольные вопросы:**

1. *Что такое скорость химической реакции? В каких единицах она измеряется?*
2. *Почем скорость реакции возрастает с увеличением температуры?*
3. *Чем объяснить, что одни реакции являются эндотермическими процессами, а другие – экзотермическими?*
4. *Что такое катализатор, катализ, каталитические реакции?*
5. *Что такое химическое равновесие?*
6. *В чем заключается принцип Ле Шателье?*
7. *Что такое температурный коэффициент?*
8. *Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20 до 100°С, если температурный коэффициент равен 4?*
9. *Что является предметом изучения химической кинетики?*
10. *Каков физический смысл константы скорости, реакции?*

## 4. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

---

### 4.1. Положение металлов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева

В периодической системе более 3/4 мест занимают элементы, которые в виде простых веществ проявляют свойства металла.

Металлы главных подгрупп (s элементы и р элементы металлы). В традиционной (короткопериодной) форме периодическая таблица включает восемь групп, каждая группа состоит из двух подгрупп. Большие подгруппы содержат пять или шесть элементов, и называются главными подгруппами (А – подгруппами или подгруппами типичных элементов). Элементы главных подгрупп относятся либо к S-элементам, либо к P-элементам.

#### *Щелочные и щелочноземельные металлы*

Элементы подгрупп I А блок и II А блок периодической таблицы имеют общие названия: *щелочные металлы* и *щелочноземельными металлами*. Все щелочные металлы представляют собой очень мягкие металлы с низкой плотностью и низкой температурой плавления. Щелочные металлы имеют такие свойства потому, что их атомы имеют большие размеры (если сравнить с другими элементами).

Все они показаны в *табл. 3*. Металлами являются элементы, расположенные в заштрихованных клетках, все они расположены в нижней левой части таблицы.

Щелочноземельные металлы имеют большую твёрдость, большую плотность и более высокую температуру плавления, чем щелочные металлы; их атомы имеют меньшие размеры.

Свойства щелочных и щелочноземельных металлов (а также их соединений) во многом похожи, но более ярко эти свойства проявляются у щелочных металлов. Это отличие объясняется тем, щелочноземельные металлы имеют меньшие размеры атомов и в каждом атоме дополнительный валентный электрон.

Поэтому химическая связь между атомами щелочноземельных металлов становится более прочной, а их кристаллическая решетка

Таблица 3.

## Элементы главных подгрупп

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

*Щелочные и щелочноземельные металлы*

– более жесткой, чем у щелочных металлов. Некоторые свойства щелочных и щелочноземельных металлов показаны в *табл. 4*.

Таблица 4

## Некоторые свойства щелочных и щелочноземельных металлов

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
Валентные электроны	2s <sup>1</sup>	3s <sup>1</sup>	4s <sup>1</sup>	5s <sup>1</sup>	6s <sup>1</sup>
Температура плавления, °C	180	98	64	39	29
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	0,54	0,97	0,86	1,50	1,90
Энергия ионизации, кДж·моль <sup>-1</sup>	520	496	419	403	376
Окислительно-восстановительный потенциал, В	-3,04	-2,71	-2,92	-2,92	-2,93
Металл	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Валентные электроны	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>

Температура плавления, С	1280	651	851	800	850
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	1,86	1,75	1,55	2,60	3,60
Энергия ионизации, кДж·моль <sup>-1</sup>	899	738	590	549	503
Окислительно-восстановительный потенциал, В	-1,69	-2,37	-2,87		-2,91

Металлы встречаются в природе как в свободном состоянии, так и, главным образом, в виде химических соединений.

В виде самородных металлов находятся наименее активные металлы. Типичными их представителями являются золото и платина. Серебро, медь, ртуть, олово могут находиться в природе как в самородном состоянии, так и в виде соединений, все остальные металлы – только в виде соединений с другими элементами.

Таблица 5

#### Природные соединения металлов

хлориды	сильвинит $\text{Cl} \cdot \text{NaCl}$ , каменная соль $\text{NaCl}$ ;
сульфиды	серный колчедан $\text{FeS}_2$ , киноварь $\text{HgS}$ , цинковая обманка $\text{ZnS}$ ;
карбонаты	мел, мрамор, известняк $\text{CaCO}_3$ , магнезит $\text{MgCO}_3$ , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ;
сульфаты	глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
оксиды	магнитный железняк $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , красный железняк $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , бурый железняк $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
нитраты	чилийская селитра $\text{NaNO}_3$

## 4.2. Основные способы получения металлов

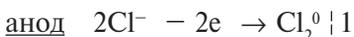
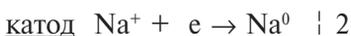
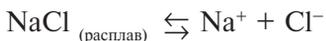
Минералы и горные породы, содержащие металлы и их соединения и пригодные для промышленного получения металлов, называются **рудами**.

Отрасль промышленности, которая занимается получением металлов из руд, называется **металлургией**.

Способы получения металлов из руд.

**1. Электрометаллургический способ** – это способы получения металлов с помощью электрического тока (электролиза). Этим методом получают алюминий, щелочные металлы, щелочноземельные металлы.

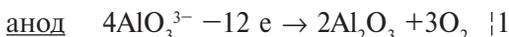
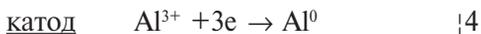
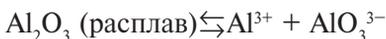
При этом подвергают электролизу расплавы оксидов, гидроксидов или хлоридов:



суммарное уравнение:  $2\text{NaCl}_{(\text{распл.})} - (\text{э.ток}) \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

Современный способ получения алюминия был изобретен в 1886 году. Он заключается в электролизе раствора оксида алюминия в расплавленном криолите.

Расплавленный криолит растворяет  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как вода растворяет сахар.



суммарное уравнение:  $2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{распл.})} - (\text{э.ток}) \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{O}_2$ .

**2. Пирометаллургический способ** – это восстановление металлов из их руд при высоких температурах с помощью восстановителей: неметаллических: кокс, оксид углерода (II), водород; металлических: алюминий, магний, кальций.

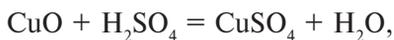
Таблица 6

Алюмотермия: $\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{Al} = 2\text{Fe}^0 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Получают железо, хром.
Восстановление оксидов металлов водородом (водородотермия): $\text{Cu}^{+2}\text{O} + \text{H}_2 - (t) \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$	Получают малоактивные металлы – медь, вольфрам.

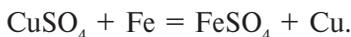
Получение чугуна: В вертикальной печи кокс окисляется до CO, затем происходит постепенное восстановление железа из руды:	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \xrightarrow{t} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2,$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \xrightarrow{t} 3\text{FeO} + 4\text{CO}_2$ $\text{FeO} + \text{CO} \xrightarrow{t} \text{Fe} + \text{CO}_2$
Восстановление углём (коксом): $\text{ZnO} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{Zn} + \text{CO}$	Получают цинк, никель.

**3. Гидрометаллургический способ** основан на растворении природного соединения с целью получения раствора соли этого металла и вытеснением данного металла более активным.

Например, руда содержит оксид меди и ее растворяют в серной кислоте:



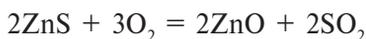
затем проводят реакцию замещения:



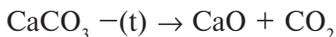
Таким способом получают серебро, цинк, молибден, золото, ванадий.

Если для восстановления требуется оксид металла, то в процессе переработки сначала получают оксид:

а) из сульфида – обжигом в кислороде:

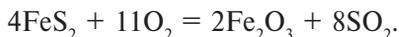


б) из карбоната – разложением:

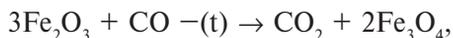


Производство железа основано на карботермическом восстановлении оксидных металлосодержащих руд.

1) Сульфидные и другие руды вначале подвергают окислительному обжигу:



2) Восстановление оксидных руд осуществляется в доменных печах, при этом протекают следующие реакции:



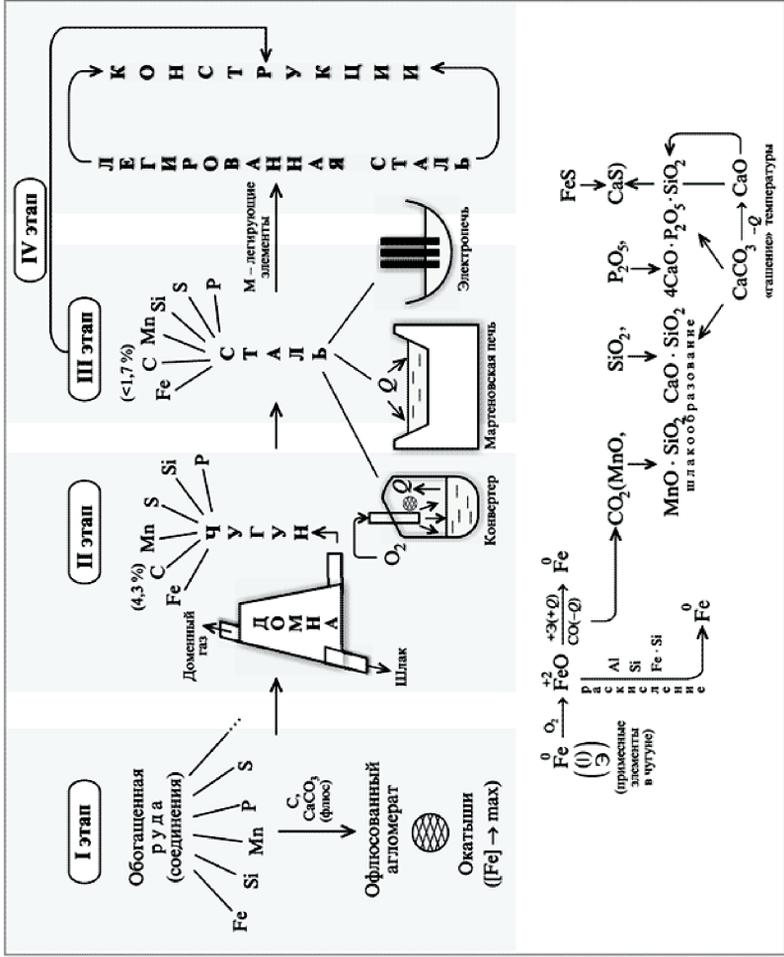


Рис. 13. Получение чугуна и стали

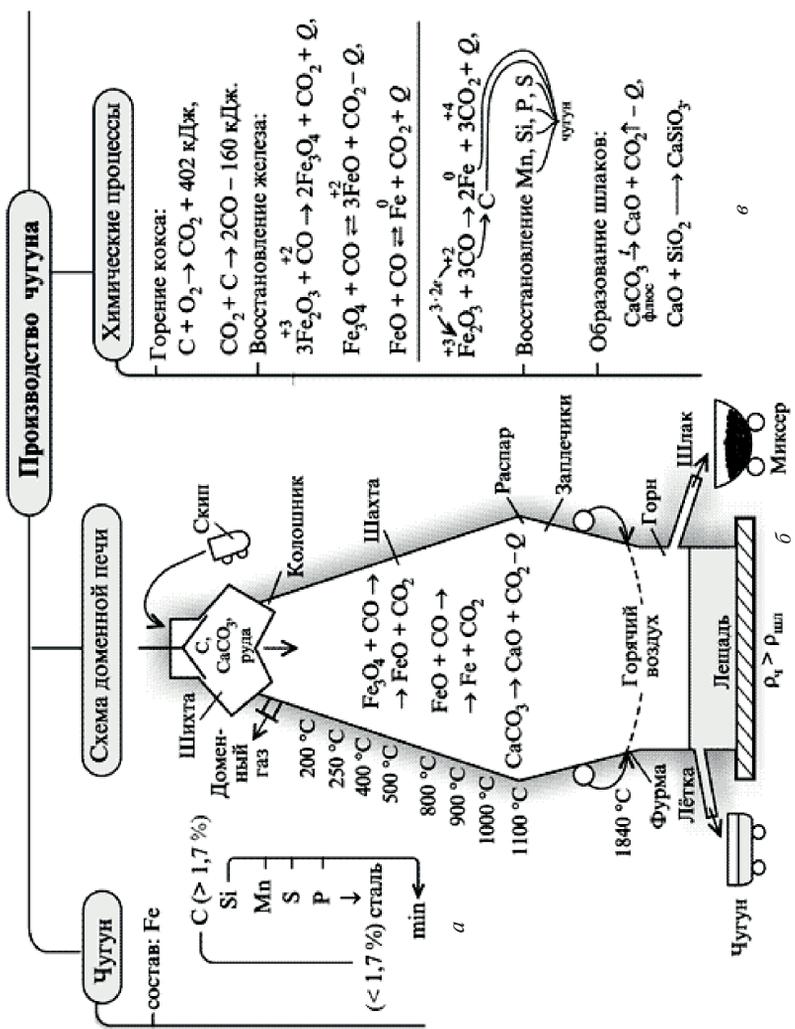
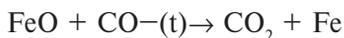
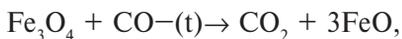
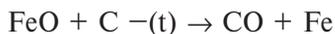


Рис. 14. Схема получения чугуна



или



Полученное железо насыщено углеродом.

3) Затем происходит «выжигание» углерода в сталеплавильных или конверторных печах с образованием стали.

### 4.3. Физические свойства металлов

Весь комплекс физических свойств металлов отражен в *табл. 7*.

Близость энергий большого количества занятых и свободных уровней приводит к тому, что любому кванту видимого света с энергией  $E = h \cdot \nu$  всегда соответствует такая пара энергетических уровней, один из которых находится в валентной зоне, а другой – в зоне проводимости, а разность их энергий равна  $E$ . В этом случае электрон, поглощая квант света из валентной зоны, переходит в зону проводимости. Свет не отражается, а поглощается. Поэтому металлы непрозрачны. В то же время металлам характерен блеск, который появляется в результате испускания света при возвращении возбужденных светом электронов на более низкие энергетические уровни.

*Плотность металлов* изменяется в очень широких пределах. От s-элементов к d-элементам, находящимся в центре периода, уменьшается. Поэтому максимум плотности приходится на металлы элементов центра периода. В 6 периоде плотность металлов еще более увеличивается за счет лантаноидного сжатия радиусов атомов элементов.

Плотность металлов заметно меняется с температурой. Из-за увеличения амплитуды колебаний атомов при повышении температуры среднее равновесное расстояние между атомами увеличивается, а плотность, следовательно, уменьшается. Чем больше доля металлической связи и меньше доля ковалентной связи в металле, тем выше коэффициент термического расширения металла.

Так, например, для Mg, Al, Zn коэффициент термического расширения в 2–4 раза больше, чем для Cr и Fe. Этот параметр

важен при подборе пар металлов, эксплуатируемых в широком интервале температур: значения коэффициентов термического расширения должны быть, как можно ближе друг к другу.

*Твердость металлов* – Самый твердый – хром (режет стекло); самые мягкие – щелочные металлы – калий, натрий, рубидий и цезий – режутся ножом.

*Пластичность* металлов также объясняется специфическими свойствами металлической связи. При механическом воздействии на твердое тело отдельные слои его кристаллической решетки смещаются относительно друг друга.

В силу высшей степени делокализации электронов при смещении отдельных слоев кристаллической решетки происходит лишь некоторое перераспределение электронной плотности, связывающей друг с другом атомы металла, но разрыва химических связей не происходит – металл деформируется, не разрушаясь.

При механическом воздействии происходит перекрывание *s*-облаков, которые не зависят от направленности.

Металл меняет свою форму без потери прочности. Механизм образования смещений связан с появлением и движением дислокаций.

Хрупкими определенное время считались титан, вольфрам, хром, молибден, тантал, висмут, цирконий. Очищенные от примесей эти металлы – высокопластичные материалы, которые можно ковать, прессовать, прокатывать.

Под прочностью понимают, свойство материала в определенных условиях воспринимать приложенные нагрузки не разрушаясь. Металлические кристаллы, лишенные дислокаций, обладают весьма высокой прочностью.

Таковыми кристаллами являются выращиваемые в особых условиях нитевидные кристаллы или «усы». Их прочность во много раз превышает прочность обычных образцов соответствующего металла и близка к теоретической величине, вычисленной для кристаллической решетки металла, не имеющей дефектов структуры. Так, почти идеальные кристаллы меди, называемые медными усами, при 900 °С выдерживают нагрузку в 50 раз большую, чем обычная медь.

Наклепа – упрочнения металла под действием пластической деформации. При нагревании сильно деформированного металла

Таблица 7.

## Физические свойства металлов

Свойство	Значение для некоторых металлов	Примечание
Металлический блеск	—	In и Ag отражают свет лучше других металлов, поэтому применяются для изготовления зеркал
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> (г/см <sup>3</sup> , г/мл)	$\rho < 5\,000$ кг/м <sup>3</sup> – легкие металлы: Li, Ca, Na, Mg, Al $\rho > 5\,000$ кг/м <sup>3</sup> – тяжелые металлы: Zn, Fe, Ni, Cr, Pb, Ag, Au, Os	Самый легкий металл – литий: $\rho$ (Li) = 530 кг/м <sup>3</sup> Самый тяжелый – осмий: $\rho$ (Os) = 22 600 кг/м <sup>3</sup>
Твердость $H$	Твердость некоторых металлов по шкале Мооса: H(Na)= 0,4; H(Sn)=1,8; H(Au)= 2,5; H(Al)=2,9; H(Fe)= 4; H(Ni)=5; H(Cr)=9	Самые мягкие металлы: K, Rb, Cs, Na (режутся ножом) Самый твердый – Cr (режет стекло)
Пластичность	Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe —————→ Уменьшение пластичности	Из пластичного Au можно изготовить фольгу толщиной 0,003 мм
Температура плавления $T_{пл}$ , °C	$T_{пл} > 1\,000$ °C – тугоплавкие металлы: Au, Cu, Ni, Fe, Pt, Ta, Nb, Mo, W $T_{пл} < 1\,000$ °C – лег-коплавкие металлы: Hg, K, Na, Sn, Pb, Zn, Mg, Al, Ca	Самая низкая $T_{пл}$ у ртути: $T_{пл}$ (Hg) = – 39 °C, а самая высокая – у вольфрама: $T_{пл}$ (W)=3410 °C
Теплопроводность $\lambda$	Ag, Cu, Au, Al, W, Fe —————→ Уменьшение	серебро лидирует, имея теплопроводность в 408 Вт/(м <sup>0</sup> К ) медь 384 Вт/(м <sup>0</sup> К), золото 312 Вт/(м <sup>0</sup> К) и алюминий 203 Вт/(м <sup>0</sup> К)
Электропроводность $\sigma$	Ag, Cu, Au, Al, W, Fe —————→ Уменьшение	При нагревании уменьшается, так как усиливается колебательное движение атомов и ионов в узлах решетки и затрудняется движение электронов

искажения его структуры, вызванные сдвигами, постепенно снижаются — металл возвращается в структурно более устойчивое состояние; его пластичность возрастает, а твердость и прочность снижаются.

*Температура плавления металлов.* Твердое тело начинает плавиться, когда кинетическая энергия движения его частиц становится соизмеримой с энергией их притяжения друг к другу. Таким образом, чем меньше прочность химической связи в металлах, тем ниже температуры их плавления. Прочность химической связи в металлах определяется количеством валентных электронов атома элемента, причем увеличение их числа увеличивает прочность связи. Определяющим фактором увеличения с номером периода прочности связи между атомами  $d$ -элементов является увеличение (по модулю) энергии  $s$ -электронов из-за эффектов проникновения.

Эффект проникновения  $s$ -электронов под  $d$ - и  $f$ -электронные подболочки стабилизирует состояние электронов и понижает их энергию. Наличие неспаренных  $(n - 1)$   $d$ -электронов также увеличивает прочность химической связи в металлах за счет образования дополнительных ковалентных связей. Увеличение размеров атомов действует в противоположном направлении, как и увеличение координационного числа.

Характер изменения температуры плавления металлов по периодам периодической системы во многом близок к изменению их плотности.

В целом для металлов соблюдается следующая закономерность:

$$t_{\text{пл}}(s\text{-элементов}) < t_{\text{пл}}(p\text{-элементов}) < t_{\text{пл}}(d\text{-элементов}),$$

но встречаются и исключения. Природа жидкой ртути, как уже говорилось, связывается с релятивистскими эффектами.

Понятие тугоплавкости широко используется при обсуждении свойств ряда металлов и многих сплавов.

*Теплопроводность металлов.* Свободные электроны металла, находящиеся в постоянном движении, сталкиваются с колеблющимися атомами в узлах кристаллической решетки и обмениваются с ними энергией. Усилившиеся при нагревании металла колебания атомов незамедлительно передаются с помощью электронов соседним и удаленным атомам.

В результате происходит быстрое выравнивание температуры по всей массе металла. Это и обеспечивает высокую теплопроводность металлов.

Высокая теплопроводность металлов, по сути, определяется теми же факторами, что и электропроводность.

*Электропроводность металлов.* Высокая электропроводность металлов обусловлена высшей степенью делокализации электронов, наличием в кристаллической решетке электронов проводимости, отличающихся большой подвижностью.

Создание разности потенциалов в металле приводит к направленному движению электронов – носителей электричества, возникает электрический ток.

Атомы серебра, меди и золота вследствие проскока

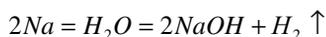
$s$ -электронов имеют электронные конфигурации валентных оболочек атомов щелочных элементов  $ns^1$ . В этих случаях в компактных металлах реализуется, как правило, металлическая связь. Появление неспаренных  $p$ - и  $d$ -электронов приводит к увеличению доли направленных ковалентных связей, электропроводимость уменьшается.

Атом железа на предвнешней электронной оболочке имеет неспаренные  $3d$ -электроны, которые также образуют ковалентные связи. Кроме этого, когда в кристалле металла, энергетические уровни атомов объединяются в энергетические зоны,  $3d$ - и  $4s$ -зоны пересекаются.

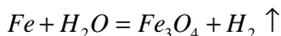
Поэтому при определенном возбуждении  $s$ -электроны могут перейти на молекулярные орбитали  $d$ -зоны и, таким образом, количество носителей заряда может уменьшиться. Поэтому металлы  $d$ -элементов с частично заполненной электронной  $d$ -подоболочкой у атомов имеют несколько более высокое электрическое сопротивление, чем металлы непереходных элементов.

#### **4.4. Химические свойства металлов**

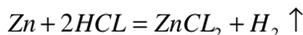
Химические свойства металлов. Зная положение металла в этом ряду, можно сделать вывод о сравнительной величине энергии, затрачиваемой на отрыв от атома валентных электронов. Наиболее активные металлы вытесняют водород из воды при обычных условиях с образованием щелочи:



Менее активные металлы вытесняют водород из воды в виде перегретого пара и образуют окислы:



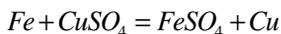
Реагируют с разбавленными и бескислородными кислотами, вытесняя из них водород:



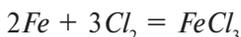
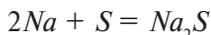
Металлы, стоящие после водорода, не могут вытеснять его из воды и из кислот, а вступают с кислотами в окислительно-восстановительные реакции без вытеснения водорода:



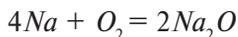
Все предшествующие металлы вытесняют последующие из их солей:



Во всех случаях вступающие в реакции металлы окисляются. Окисление металлов наблюдается и при непосредственном взаимодействии металлов с неметаллами:



Большинство металлов активно реагируют с кислородом, образуя разного состава окислы:



Соединения металлов с галогенами называют галогенидами, с серой сульфидами, с азотом нитридами, с фосфором фосфоритами, с углеродом карбидами, с кремнием силицидами, с бором боридами, с водородом гидридами и т.д.

**Ключевые слова:**

*Положение металлов, самородные металлы, руды, металлургия, физические свойства, химические свойства, электрохимический ряд напряжений.*

**Контрольные вопросы:**

1. Чем объяснить малую электроотрицательность металлов?
2. Что называют рудами?
3. Почему металлы обладают электропроводностью, а неметаллы нет?
4. Как образуется металлическая связь?
5. Почему натрий нельзя хранить на воздухе?
6. Какими реакциями можно доказать, что данный гидроксид амфотерный?
7. Почему щелочные металлы неустойчивы на воздухе и в водных растворах?
8. Можно ли получить щелочные металлы электролизом?
9. Почему щелочноземельные металлы неустойчивы на воздухе, а бериллий и магний достаточно устойчивы?
10. Каковы особенности поведения металлов в азотнокислой среде?

## 5. СПЛАВЫ. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

---

### 5.1. Понятие о сплавах

Металлическим сплавом называется вещество, состоящее из двух и более компонентов (металлов и неметаллов – O, S, P, Si), получаемое сплавлением. Компоненты сплавов в большинстве случаев в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, то есть представляют собой жидкий раствор, в котором атомы различных компонентов более или менее равномерно перемешаны друг с другом.

В твёрдом виде сплавы образуют механические смеси, *химические соединения, твёрдые растворы*.

Сплавы обладают более разнообразным комплексом свойств, которые изменяются в зависимости от состава и метода обработки.

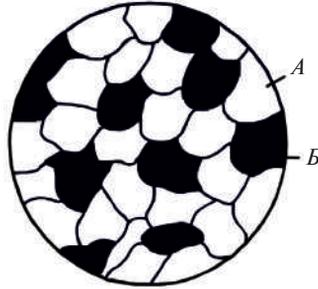
Строение металлического сплава зависит от того, в какие взаимодействия вступают компоненты, составляющие сплав. Почти все металлы в жидком состоянии растворяются друг в друге в любых соотношениях. При образовании сплавов в процессе их затвердевания возможно различное взаимодействие компонентов.

В зависимости от характера взаимодействия компонентов различают сплавы:

- механические смеси;
- химические соединения;
- твердые растворы.

Механические смеси образуются, когда компоненты не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения. Образуются между элементами значительно различающимися по строению и свойствам, когда сила взаимодействия между однородными атомами больше чем между разнородными. Сплав состоит из кристаллов входящих в него компонентов (*рис. 14*). В сплавах сохраняются кристаллические решетки компонентов.

Сплавы, химические соединения, образуются между элементами значительно различающимися по строению и свойствам, если



*Рис. 14. Схема микроструктуры механической смеси.  
А – кристаллические участки одного компонента,  
Б – кристаллические участки другого компонента*

сила взаимодействия между разнородными атомами больше, чем между однородными.

Особенности этих сплавов: Постоянство состава, то есть сплав образуется при определенном соотношении компонентов, химическое соединение.

Сплавы образующие твердые растворы – это твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться. Являются кристаллическими веществами. Характерной особенностью твердых растворов является: наличие в их кристаллической решетке разнородных атомов, при сохранении типа решетки растворителя. Твердый раствор состоит из однородных зерен (*рис. 15.*).

Кристаллизация сплавов. Кристаллизация сплавов подчиняется тем же закономерностям, что и кристаллизация чистых металлов. Необходимым условием является стремление системы в состояние с минимумом свободной энергии. Основным отличием является большая роль диффузионных процессов, между жидкостью и кристаллизующейся фазой. Эти процессы необходимы для перераспределения разнородных атомов, равномерно распределенных в жидкой фазе.

В сплавах в твердых состояниях, имеют место процессы перекристаллизации, обусловленные аллотропическими превращениями компонентов сплава, распадом твердых растворов, выделением из твердых растворов вторичных фаз, когда растворимость компонентов в твердом состоянии меняется с изменением температуры.

Эти превращения называют фазовыми превращениями в твердом состоянии.

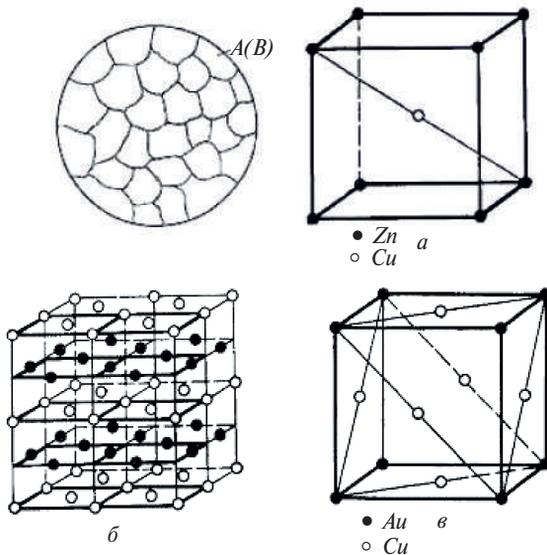


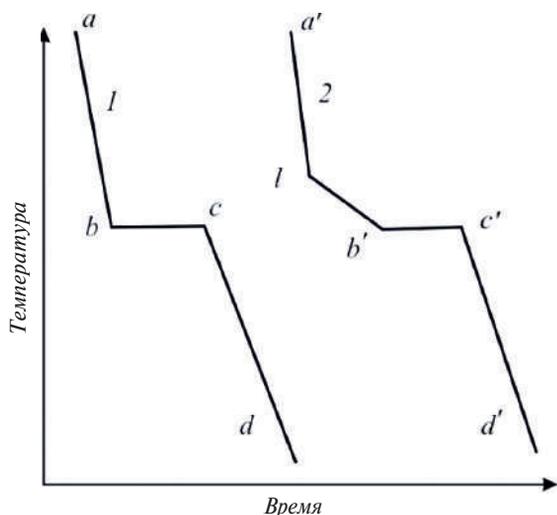
Рис. 15. Схема микроструктуры и кристаллические решетки твердого раствора

При перекристаллизации в твердом состоянии образуются центры кристаллизации и происходит их рост. Обычно центры кристаллизации возникают по границам зерен старой фазы, где решетка имеет наиболее дефектное строение, и где имеются примеси, которые могут стать центрами новых кристаллов. У старой и новой фазы, в течение некоторого времени, имеются общие плоскости. Такая связь решеток называется когерентной связью. В случае различия строения старой и новой фаз превращение протекает с образованием промежуточных фаз.

Нарушение когерентности и обособления кристаллов наступает, когда они приобретут определенные размеры. Процессы кристаллизации сплавов изучаются по диаграммам состояния.

## 5.2. Диаграмма состояния

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение состояния любого сплава изучаемой системы в зависимости от концентрации и температуры.



**Рис. 16. Кривые охлаждения:**  
 1 — чистого вещества; 2 — сплава из двух компонентов

Диаграммы состояния показывают устойчивые состояния, т.е. состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии, и поэтому ее также называют диаграммой равновесия, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы.

Построение диаграмм состояния наиболее часто осуществляется при помощи термического анализа. В результате получают серию кривых охлаждения, на которых при температурах фазовых превращений наблюдаются точки перегиба и температурные остановки.

В ходе анализа строят и изучают диаграммы плавкости, которые представляют собой график зависимости температуры плавления системы от ее состава.

Чтобы построить диаграмму плавкости, берут два чистых вещества и готовят из них смеси различного состава.

Каждую смесь расплавляют и затем медленно охлаждают, отмечая через определенные промежутки времени температуру остывающего сплава.

Таким образом получают кривую охлаждения. На рис.17 приведены кривые охлаждения чистого вещества 1 и сплава 2.

Переход чистого вещества из жидкого в твердое состояние сопровождается выделением теплоты кристаллизации, по- этому, пока вся жидкость не закристаллизуется, температура остается постоянной (участок *bc*, кривая 1). Далее охлаждение твердого вещества идет равномерно.

Температуры, соответствующие фазовым превращениям, называют критическими точками. Некоторые критические точки имеют названия, например, точки, отвечающие началу кристаллизации называют точками ликвидус, а концу кристаллизации – точками солидус. По кривым охлаждения строят диаграмму состава в координатах: по оси абсцисс – концентрация компонентов, по оси ординат – температура.

Шкала концентраций показывает содержание компонента. Основными линиями являются линии *ликвидус* и *солидус*, а также линии, соответствующие фазовым превращениям в *твердом состоянии*. По диаграмме состояния можно определить температуры фазовых превращений, изменение фазового состава, приблизительно, свойства сплава, виды обработки, которые можно применять для сплава.

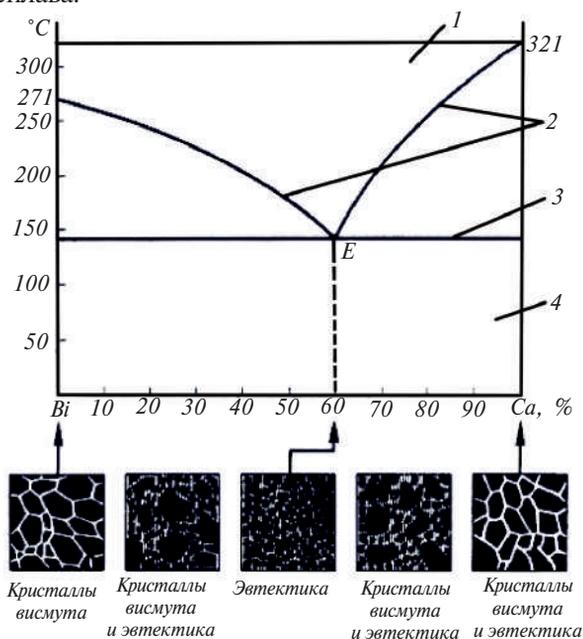
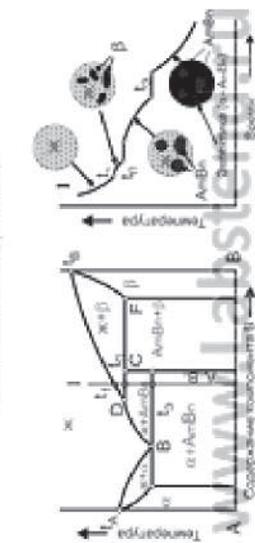


Рис. 17. Диаграмма состояния сплава (Cd-Bi) (механическая смесь)

Диаграммы состояний сплавов,  
компоненты которых образуют неустойчивые  
химические соединения



Диаграммы состояний сплавов,  
компоненты которых образуют устойчивые  
химические соединения

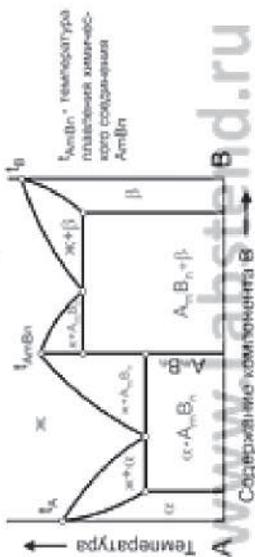


Рис. 18. Диаграммы состояния сплавов образующие химические соединения

Диаграмма состояний сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

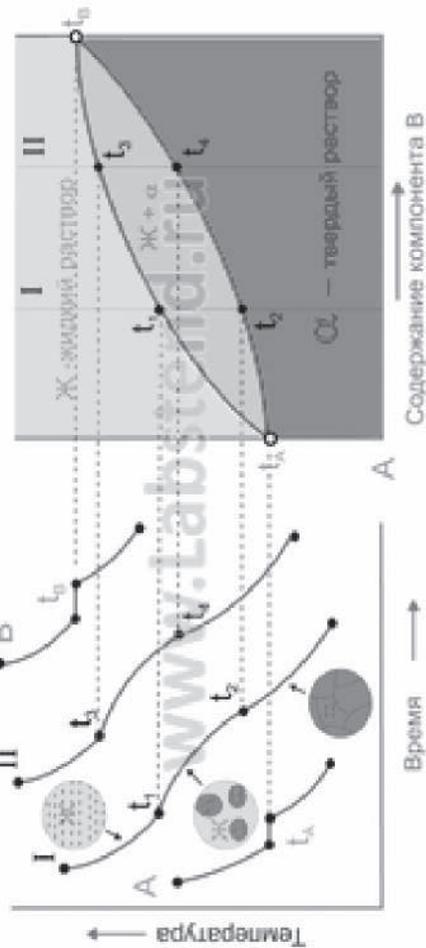


Рис. 19. Диаграмма состояния

### 5.3. Свойства сплавов

Чистые металлы редко используются в практике (кроме меди и алюминия, которые используют в качестве проводников электричества). Кроме того, что чистый металл очень трудно получить (космические технологии позволяют это сделать), оказывается, что их механические и технологические свойства не отвечают требованиям техники.

Технологические свойства – это ковкость, литейные свойства, обрабатываемость режущим инструментом – то есть способность материала к той или иной обработке, технологии, то есть можно ли и легко ли из этого материала изготовить деталь тем или иным способом. Сплавы обладают лучшими механическими и технологическими свойствами, из-за чего они широко применяются в технике.

Свойства сплавов обычно отличаются от свойства металлов компонентов. Этим пользуются для изготовления металлических материалов с заданными свойствами.

Меняются плотность, температура плавления, электропроводность, твердость, механическая прочность, пластичность, устойчивость к окислению и т.п.

Небольшие добавки к сплавам в виде разных металлов, придающие, тем не менее, сплаву новые необходимые свойства называют легирующими добавками. Сведения о сплавах очень обширны и область их применения разнообразны. В чистом виде металлы применяются значительно реже, чем в сплавах.

В настоящее время известно более тысячи видов различных сплавов, применяемых в строительстве, машиностроении, авиации, атомной энергетике.

### 5.4. Решение типовых задач по теме

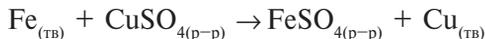
#### *Пример 1*

После погружения железной пластинки в 100 мл раствора с  $\omega(\text{CuSO}_4) = 14,5\%$  (плотность раствора  $\rho = 1,10$  г/мл) масса пластинки увеличилась на 0,391 г.

Какая масса железа прореагировала? Какая масса сульфата меди (II) осталась в растворе после реакции?

### Решение

При погружении железной пластинки в раствор сульфата меди железо как более активный металл ( $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ ) вытесняет медь ( $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$ ) из раствора ее соли:



Увеличение массы пластинки  $\Delta m_{\text{пл}}$  есть результат двух процессов:

а) осаждение на пластинке меди – за счет этого масса пластинки возрастает;

б) растворение некоторой массы пластинки – за счет этого масса пластинки уменьшается:

$$\Delta m_{\text{пл}} = m(\text{Cu}) - m(\text{Fe}).$$

Молярные массы железа, меди и сульфата меди равны:

$M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль}$ .

Пусть в реакцию вступило  $n$  моль железа, тогда  $\Delta m_{\text{пл}}$ :

$$0,391 = 64n - 56n = 8n;$$

$$n = 0,391/8 = 0,0489 \text{ моль}.$$

Тогда масса прореагировавшего железа равна:

$$m(\text{Fe}) = n \cdot M(\text{Fe}) = 0,0489 \cdot 56 = 2,74 \text{ г}.$$

Находим массу  $\text{CuSO}_4$  в исходном растворе ( $m(\text{CuSO}_4)_{\text{исх}}$ ) и массу  $\text{CuSO}_4$ , вступившего в реакцию с железом ( $m(\text{CuSO}_4)_{\text{пр}}$ ):

$$m(\text{CuSO}_4)_{\text{исх}} = m(\text{р-ра}) \cdot \rho \cdot \omega = 100 \cdot 1,1 \cdot 0,145 = 15,95 \text{ г};$$

$$m(\text{CuSO}_4)_{\text{пр}} = n \cdot M = 0,0489 \cdot 160 = 7,82 \text{ г}.$$

Тогда в растворе после реакции осталось:

$$m(\text{CuSO}_4)_{\text{избыт}} = 15,95 - 7,82 = 8,13 \text{ г}.$$

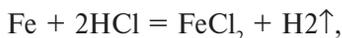
Таким образом, масса прореагировавшего железа равна 2,74 г; в растворе после реакции осталось 8,13 г  $\text{CuSO}_4$ .

### Пример 2

Смесь железа и меди массой 3,0 г обработали избытком раствора соляной кислоты, при этом выделился водород объемом 1,9 л (н. у.). Определите состав исходной смеси ( $\omega$ , %).

*Решение*

С раствором HCl будет взаимодействовать только железо по следующему уравнению реакции:



$$M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}; M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}.$$

Из уравнения реакции и условия задачи следует:

$$M(\text{Fe}) / m(\text{Fe}) = V(\text{H}) / 22,4 \rightarrow M(\text{Fe}) \cdot V(\text{H}_2) / 22,4 = 56 \cdot 1,9 / 22,4 = 1,21 \text{ г}.$$

$$m(\text{Cu}) = 3,0 - 0,21 = 2,79 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Fe}) = 7 \%; \omega(\text{Cu}) = 21,0\%.$$

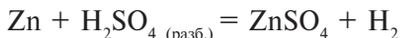
$$\omega(\text{Cu}) = 100 - 7 = 93 \%.$$

### Пример 3

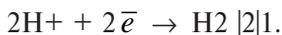
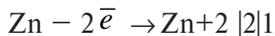
Какие продукты образуются при взаимодействии цинка с разбавленными: а) серной и б) азотной кислотами? Запишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты в уравнении на основании электронного баланса.

*Решение*

а) В разбавленной серной кислоте окислителем является ион водорода, который вытесняется из кислоты металлом:

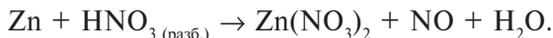


Уравнения электронного баланса:

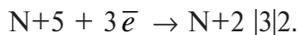
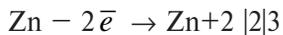


б) В азотной кислоте окислителем выступает азот, поэтому в результате реакции образуются: нитрат, вода и продукт восстановления кислоты. Пользуясь *табл. 4.1* и учитывая, что цинк является

металлом средней активности, находим, что кислота восстанавливается до NO:



Составим уравнения электронного баланса:



Полученные коэффициенты подставим в уравнение реакции и затем уравниваем остальные элементы, входящие в уравнение:



#### Пример 4

Охарактеризуйте состояние сплава и определите состав каждой фазы в точке Sn : Zn = 30 % : 70 % при температуре 320 °C (рис. 4.8). Руководствуясь видом диаграммы состояния вещества, определите, к какому типу сплавов оно относится.

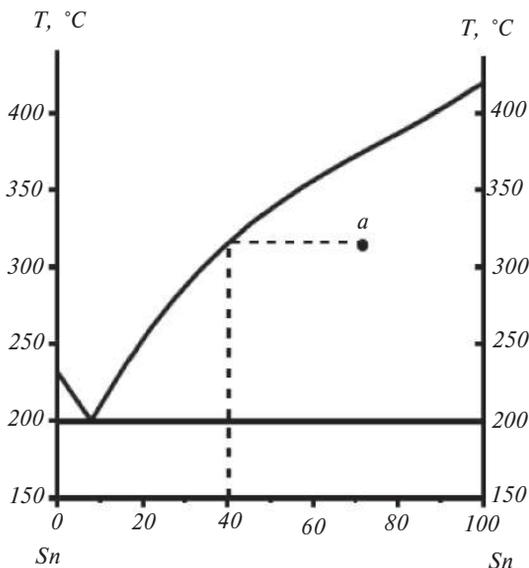


Рис. 4.8

**Ключевые слова**

*Твердый раствор, компоненты, диаграмма состояния, гомогенный, гетерогенный, эвтектический состав.*

**Контрольные вопросы:**

1. Почему же люди стали использовать сплавы?
2. Что такое сплавы?
3. Чем отличаются сплавы от металлов?
4. Чем отличаются свойства металлов от их сплавов?
5. Какой период и истории человечества называют «бронзовым веком»? Почему?
6. Какое количество вещества меди и никеля нужно взять для производства 25 кг мельхиора?
7. Что объединяет два выражения: «легирующие элементы стали» и «привилегированное положение в обществе»?
8. На какие типы делятся сплавы по числу компонентов?
9. На какие разновидности делятся сплавы по составу?
10. Назовите разновидности сплавов по состоянию компонентов?

## 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

---

### 6.1. Кинетика химических реакций

**Химическая кинетика** – раздел химии, изучающий скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость.

Рассмотрим некоторые понятия, которые пользуются в химической кинетике.

**Система** в химии – это рассматриваемое вещество или совокупность веществ.

**Фаза** – часть системы, отличающаяся по своим физическим или химическим свойствам от других частей системы и отделённая от них поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

Системы, которые состоят из одной фазы, называются **гомогенными**, или однородными. Примером гомогенных систем являются газовые смеси, растворы.

Системы, которые состоят из двух или нескольких фаз называются **гетерогенными** (неоднородными). Гетерогенными системами являются смеси твёрдых веществ, газ + твёрдое вещество, жидкость + твёрдое вещество.

**Химическая реакция** – процесс превращения одних веществ в другие, отличающиеся от исходных веществ составом и свойствами.

Скорость служит количественной характеристикой быстроты течения химических реакций. Многие реакции протекают очень быстро, известны и медленные химические процессы. Для регулирования промышленных процессов очень важно знать не только скорость той или иной химической реакции, но и закономерности, которые позволяют её изменять в нужном направлении.

Необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции) и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).

В **гомогенных** системах, протекающих при постоянном объёме, исследуется скорость реакции между реагентами, не имеющими границы раздела (газовые реакции, реакции в растворах).

**Скорость химической реакции в гомогенных системах** – это изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени в единице объёма системы.

Скорость химических реакций.

$$V = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (1)$$

Где  $V$  – Средняя скорость реакций:

$C$  – концентрация;

$t$  – время.

$$V = kC_A \cdot C_B \quad (2)$$

Основной закон химической кинетики часто называют законом действующих масс.

Из уравнения (2) нетрудно установить физический смысл константы скорости  $k$  она численно равна скорости реакции, когда концентрация каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно единице.

Константа скорости реакции  $k$  зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентраций.

Уравнение (2) связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением реакции.

#### ♦ Влияние температуры.

Повышение температуры обычно влияет резкое увеличение скорости реакции. Количественная зависимость скорости реакции от температуры характеризуются правилом Вант-Гоффа (1852–1911). При повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза.

Математически эта зависимость выражается соотношением

$$Vt_2 = Vt_1 \frac{t_2 - t_1}{10}$$

Где  $V_{t_1}$ ,  $V_{t_2}$  – скорость реакции соответственно при начальной ( $t_1$ ) температурах и конечной ( $t_2$ ) температурах.

**Скорость химической реакции в гетерогенных системах** – это изменение количества веществ, вступивших в реакцию или образовавшихся в результате реакции в единицу времени на единице поверхности раздела фаз.

Это можно записать в математической форме:

$$V_{гетер.} = \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta \tau}$$

где  $V_{гетер.}$  – скорость реакции в гетерогенной системе  
 $\tau$  – время, сек.

$S$  – площадь поверхности фазы, на которой протекает

*Всякое увеличение поверхности приводит и к увеличению скорости реакции.* Также, растворение металлов в кислотах протекает намного быстрее, если брать металлы в виде порошков.

## 6.2 Влияющие факторы на скорость химических реакций

Факторы, влияющие на скорость реакции. **Скорость химической реакции зависит от многих факторов.**

1. Природа реагирующих веществ. Здесь большую роль играет характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Например, выделение водорода цинком из раствора хлороводорода происходит значительно быстрее, чем из раствора уксусной кислоты, так как полярность связи Н–Сl больше, чем для связи О–Н в молекуле  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , иначе говоря, из-за того, что HCl – сильный электролит, а  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – слабый электролит в водном растворе.

2. Концентрация реагирующих веществ. Для того, чтобы частицы молекулы, ионы реагирующих веществ вступили в химическое взаимодействие, необходимо их столкновение друг с другом (соударение). Следовательно, чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. А число столкновений молекул тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ.

В 1865 г. профессор Н.Н. Бекетов впервые высказал гипотезу о количественной взаимосвязи между реагентами и временем течения

реакции. Эта гипотеза нашла подтверждение в основном законе химической кинетики, сформулированном в 1867 г. норвежскими учёными К. Гульдбергом и П. Вааге и названном законом действующих масс:

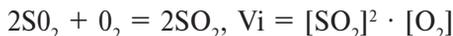
При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции в общем виде:  $aA + bB = cC + dD$  математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$V_i = k_i \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

- где  $V_i$  – скорость прямой реакции;
- $[A]$  и  $[B]$  – молярные концентрации реагирующих веществ
- $A$  и  $B$ , моль/л  $a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении;
- $k_1$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости прямой реакции.

Так, для реакции окисления оксида серы (IV):



Чтобы понять физический смысл константы скорости реакции, надо принять в написанном уравнении, что  $[A]=1$  моль/л и  $[B]=1$  моль/л (либо приравнять единице их произведение), и тогда  $V = k$ . Отсюда ясно, что константа скорости  $k$  численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ (или их произведение в уравнениях скорости) равны единице.

Константа скорости химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

**Влияние температуры на скорость реакции.** Большое значение на скорость химических реакций оказывает температура. Например, экспериментальные данные показали, что при комнатной температуре реакция образования воды из водорода и кислорода не идёт – её скорость равна нулю; при  $400^\circ\text{C}$  она протекает очень медленно, при  $500^\circ\text{C}$  гораздо быстрее, а при  $600^\circ\text{C}$  осуществляется мгновенно, со взрывом.

С повышением температуры скорость реакции возрастает, т.к. увеличивается скорость движения молекул и возрастает число активных молекул. Следовательно, возрастает число столкновений активных молекул в единицу времени.

Зависимость скорости химической реакции от температуры выражает правило Вант – Гоффа (конец XIX в., голландский химик):

**Для газовых реакций при увеличении температуры на каждые 100С скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза.**

Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$Vt_2 = Vt_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Где  $Vt_1$ ,  $Vt_2$  – скорость реакции соответственно при начальной ( $t_1$ ) температурах и конечной ( $t_2$ ) температурах,  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, для различных реакций он различен. Его физический смысл заключается в том, что он показывает, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры реагирующих веществ на 10°С.

В настоящее время современную химическую промышленность невозможно представить без использования каталитических процессов. Производство серной и азотной кислот, аммиака, метанола, уксусной кислоты и полимеров использует катализаторы.

**Катализатор** – вещество, которое в незначительных количествах существенно увеличивает скорость химической реакции, не изменяя после её окончания своего химического состава и количества.

Катализаторы могут быть твёрдыми, жидкими и газообразными веществами. Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру.

Изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов называют **катализом**.

Реакции, протекающие при участии катализаторов, называются **каталитическими**.

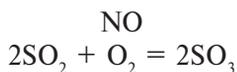
Катализ называется *положительным*, если скорость реакции увеличивается, и *отрицательным*, если скорость уменьшается.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

При **гомогенном катализе** катализатор и реагирующие вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии (образуют одну фазу).

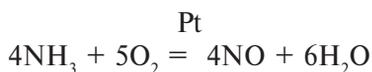
В этом случае между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела.

Например: реакция окисления оксида серы (VI)



При **гетерогенном катализе** – в разных агрегатных состояниях (фазах). Обычно, катализатор в твердом состоянии, а реагенты – в жидком или газообразном.

Например, окисление аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твёрдая фаза).



Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора.

Существуют *вещества, которые замедляют химические реакции*. Их называют отрицательными катализаторами или **ингибиторами**.

Например, резко замедлить протекание нежелательных химических процессов в ряде случаев, таких как, например, при коррозии металлов, можно, добавляя их в реакционную среду.

**Теория Аррениуса.** Энергия активации. Необходимым условием начала химического взаимодействия между молекулами должно быть их соударение. Но не все они эффективны. С. Аррениус высказал гипотезу, что эффективные столкновения происходят только между активными молекулами. На это надо затратить определённую энергию.

**Энергия активации** – это избыточная энергия, которую надо сообщить частицам (атомам, молекулам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные.

Обозначают  $E_a$  и выражают в кДж/моль. Зависит от природы реагирующих веществ и характеризует скорость химического взаимодействия.

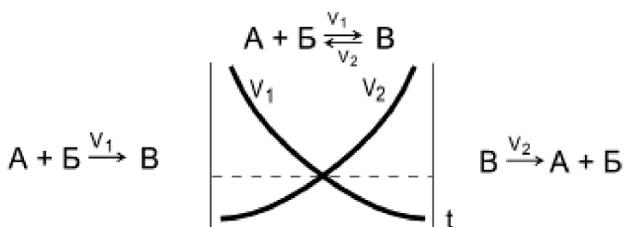
Энергия активации реакции равна разности энергий переходного и исходного состояний:

$$E_a = E_{\text{перех.сост.}} - E_{\text{исх.сост.}}$$

### 6.3. Химическое равновесие

Химическое равновесие принцип Ле-Шателье. Большинство химических реакций протекает обратимо. По мере протекания химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, в соответствии с законом действия масс это приводит к уменьшению скорости химической реакции.

Если реакция обратима, то с течением времени скорости обратной реакции будет возрастать, т.к. увеличиваются концентрации продуктов реакции. Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия.



Состояние реагирующей системы, при котором когда скорость прямой реакции ( $V_1$ ) равна скорости обратной реакции ( $V_2$ ), называется состоянием **химического равновесия**.

Например, в реакции синтеза аммиака равновесие наступает тогда, когда в единицу времени образуется столько же молекул аммиака, сколько их распадается на азот и водород.

Следовательно, химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорость прямой и обратной реакции равны между собой.

На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ давление.

При изменении одного из этих параметров равновесие, нарушается и концентрация всех реагирующих веществ изменяется до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций.

Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется смещением (сдвигом) химического равновесия.

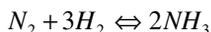
Если при изменении условий увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия в сторону продуктов реакции.

Если же увеличивается концентрация исходных веществ, то равновесие смещается в сторону их образования.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае, газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа подвижного равновесия или принципа **Ле Шателье**.

**Если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое – либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие.**

Применим этот принцип к реакции синтеза аммиака  $\text{NH}_3$  из азота и водорода:



Рассмотрим влияние на эту тему реакцию всех трех факторов, влияющих на химическое равновесие.

#### **6.4. Решение типовых задач по теме «химическая кинетика и химическое равновесие»**

##### ***Пример 1***

Во сколько раз изменится скорость прямой реакции  $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$ , если давление в системе увеличить в 2 раза?

*Решение.*

Увеличение давления в системе в 2 раза равносильно уменьшению объема системы в 2 раза. При этом концентрации реагирующих веществ возрастут в 2 раза. Согласно закону действия масс, начальная скорость реакции равна  $v_n = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$ . После увеличения давления в 2 раза концентрации азота и водорода увеличатся в 2 раза, и скорость реакции станет равна  $v_k = k \cdot 2[\text{N}_2] \cdot 2^3[\text{H}_2]^3 = = k \cdot 3^2[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$ . Отношение  $v_k/v_n$  показывает, как изменится ско-

рость реакции после изменения давления. Следовательно,  $v_{\text{к}}/v_{\text{н}} = k \cdot 32[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 / (k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3) = 32$ .

*Ответ:* скорость реакции увеличится в 32 раза.

### **Пример 2**

В реакции  $\text{C}(\text{т}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г})$  концентрацию водорода уменьшили в 3 раза. Как изменится скорость реакции?

*Решение.*

Согласно закону действия масс, начальная скорость реакции равна  $v_{\text{н}} = k \cdot [\text{H}_2]^2$ . После уменьшения концентрации водорода в 3 раза скорость станет равна  $v_{\text{к}} = k \cdot (1/3)^2 [\text{H}_2]^2 = 1/9 k [\text{H}_2]^2$ .

После изменения концентрации водорода скорость изменится следующим образом:

$$v_{\text{к}}/v_{\text{н}} = 1/9 k [\text{H}_2]^2 / (k [\text{H}_2]^2) = 1/9.$$

*Ответ:* скорость реакции уменьшится в 9 раз.

### **Пример 3**

Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 10 до 30°C ( $\gamma = 3$ )?

*Решение.*

При увеличении температуры с 10 до 30°C скорость реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа возрастает:

$v_2/v_1 = \gamma^{(t_2 - t_1)/10}$ , где  $t_2 = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_1 = 10^\circ\text{C}$ , а  $v_2$  и  $v_1$  — скорости реакции при данных температурах. Получаем  $v_2/v_1 = 3^{(30-10)/10} = 3^2 = 9$  т.е. скорость реакции увеличится в 9 раз.

*Ответ:* 9.

### **Пример 4**

Равновесие реакции  $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ;  $\Delta\text{H} < 0$  смещается вправо при: 1) повышении температуры; 2) уменьшении давления; 3) увеличении давления?

*Решение.*

Все вещества в системе — газы. В соответствии с принципом Ле Шателье, повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону реакции, приводящей к меньшему количеству молей газов, т.е. в сторону образования  $\text{H}_2\text{O}$ .

Следовательно, повышение давления в системе смещает равновесие реакции вправо.

*Ответ:* при увеличении давления.

### **Пример 5**

В какую сторону сместится равновесие реакции  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$ ;  $\Delta H < 0$  при повышении температуры?

*Решение.*

Поскольку  $\Delta H < 0$ , теплота выделяется в ходе прямой реакции, которая является экзотермической. Обратная реакция будет эндотермической.

Повышение температуры всегда благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты, т.е. равновесие сместится в сторону исходных веществ.

*Ответ: влево.*

### **Пример 6**

Определите константу равновесия реакции

$\text{NOCl}_2(\text{г}) + \text{NO}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{г})$ , если при некоторой температуре равновесные концентрации веществ составляют  $[\text{NOCl}_2] = 0,05$ ;  $[\text{NO}] = 0,55$ ;  $[\text{NOCl}] = 0,08$  моль/л.

*Решение.*

Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ. Значение каждой из концентраций должно быть возведено в степень, равную стехиометрическому коэффициенту перед соответствующим веществом в уравнении реакции.

Поэтому

$$K = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NOCl}_2] \cdot [\text{NO}]} = \frac{0,08^2}{0,05 \cdot 0,55} = 0,233$$

*Ответ: 0,233.*

### **Ключевые слова**

*Химическая кинематика, скорость химических реакций, концентрация, константа скорости реакция, температура, правило Вант-Гоффа, активация, энергия активации, катализаторы, ингибиторы, обратимые и необратимые реакции, химическое равновесие, принцип Ле Шателье.*

### **Контрольные вопросы:**

1. Что такое скорость химической реакции? В каких единицах она измеряется?

2. Почему скорость реакции возрастает с увеличением температуры?
3. Чем объяснить, что одни реакции являются эндотермическими процессами, а другие — экзотермическими?
4. Что такое катализатор, катализ, каталитические реакции?
5. Что такое химическое равновесие?
6. В чем заключается принцип Ле Шателье?
7. Что такое температурный коэффициент?
8. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20 до 100°C, если температурный коэффициент равен 4?
9. Что является предметом изучения химической кинетики?
10. Каков физический смысл константы скорости, реакции?

## 7. ВОДА В ПРИРОДЕ. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

---

### 7.1. Вода в природе. Состав воды

Вода – самое распространенное в природе вещество, на ее долю приходится около 71% поверхности земли. Вода представлена в литосфере, гидросфере, на суше в виде подземных вод, ледников, озер, почвенных вод, рек. Природная вода представляет собой раствор многих веществ, в том числе солей, газов а также веществ органического происхождения, некоторые из которых находится в ней во взвешенном состоянии.

В большинстве случаев природная вода имеет атмосферное происхождение (дождевая вола), раже – глубинное (конденсация) из паров, поднимающихся из недр земли).

Наиболее свободной от примесей является вода в атмосфере. Она содержит только газы и небольшое количество примесей, растворяющихся в ней при контакте с твердыми частицами (пыль) в атмосфере.

**Диаграмма состояния воды.** Диаграмма состояния (или фазовая диаграмма) представляет собой графическое изображение зависимости между величинами, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе (переход из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразной и т. д.). Диаграммы состояния широко применяются в химии. Для однокомпонентных систем обычно используются диаграммы состояния, показывающие зависимость фазовых превращений от температуры и давления. На рисунке 17 приведена в схематической форме (без строгого соблюдения масштаба) диаграмма состояния воды.

Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления. Диаграмма показывает те состояния воды, которые термодинамический устойчивы при определенных значениях температуры и давления. Она состоит из трех кривых, разграничивающих все возможные температуры и давления на три области, отвечающие льду, жидкости и пару. Рассмотрим каждую из

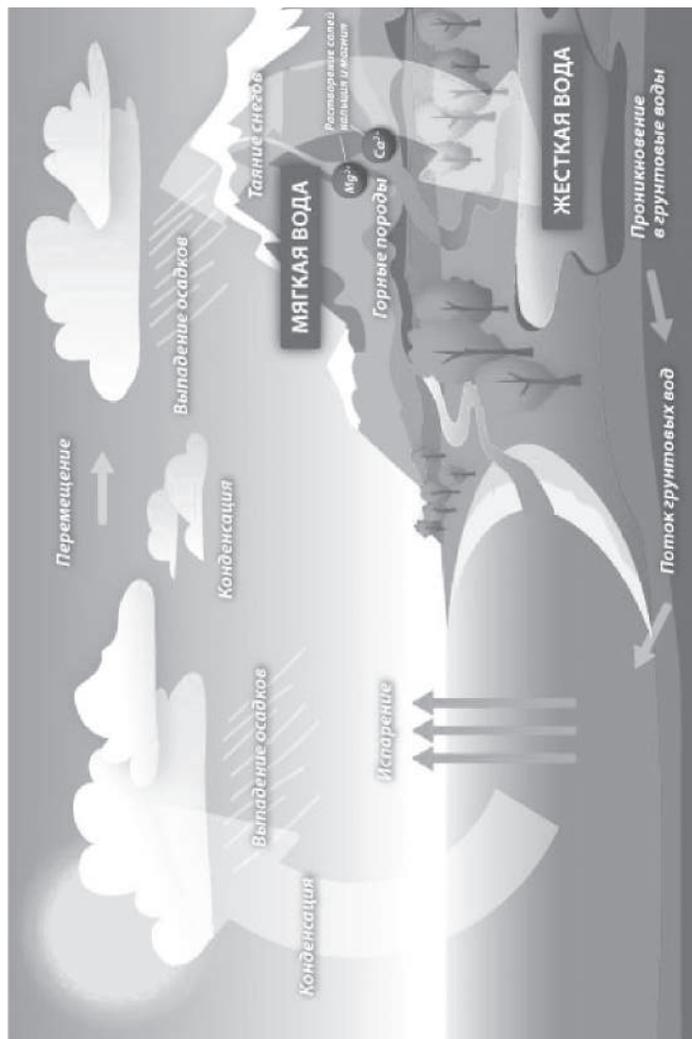


Рис. 15. Вода в природе

кривых более подробно. Начнем с кривой *OA* (рис. 15), отделяющей область пара от области жидкого состояния. Представим себе цилиндр, из которого удален воздух, после чего в него введено некоторое количество чистой, свободной от растворенных веществ, в том числе от газов, воды; цилиндр снабжен поршнем, который закреплен в некотором положении.

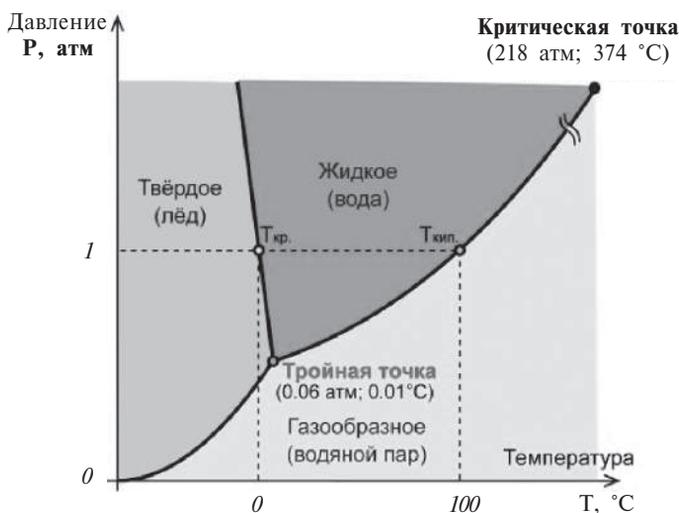


Рис. 16. Диаграмма состояния воды

Через некоторое время часть воды испарится, и над ее поверхностью будет находиться насыщенный пар. Можно измерить его давление и убедиться в том, что оно не изменяется с течением времени и не зависит от положения поршня. Если увеличить температуру всей системы и вновь измерить давление насыщенного пара, то окажется, что оно возросло. Повторяя такие измерения при различных температурах, найдем зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры.

Кривая *OA* представляет собой график этой зависимости: точки кривой показывают те пары значений температуры и давления, при которых жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии друг с другом – сосуществуют. Кривая *OA* называется кривой равновесия жидкость-пар или *кривой кипения*.

В таблице приведены значения давления насыщенного водяного пара при нескольких температурах.

Попытаемся осуществить в цилиндре давление, отличное от равновесного, например, меньшее, чем равновесное. Для этого освободим поршень и поднимем его. В первый момент давление в цилиндре, действительно, упадет, но вскоре равновесие восстановится: испарится добавочно некоторое количество воды и давление вновь достигнет равновесного значения.

Только тогда, когда вся вода испарится, можно осуществить давление, меньшее, чем равновесное. Отсюда следует, что точкам, лежащим на диаграмме состояния ниже или правее кривой  $OA$ , отвечает область пара.

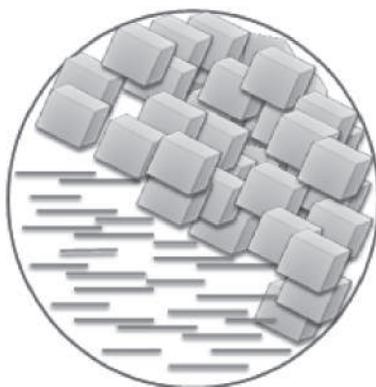
Если пытаться создать давление, превышающее равновесное, то этого можно достичь, лишь опустив поршень до поверхности воды. Иначе говоря, точкам диаграммы, лежащим выше или левее кривой  $OA$ , отвечает область жидкого состояния.

До каких пор простираются влево области жидкого и парообразного состояния? Наметим по одной точке в обеих областях и будем двигаться от них горизонтально влево. Этому движению точек на диаграмме отвечает охлаждение жидкости или пара при постоянном давлении. Известно, что если охлаждать воду при нормальном атмосферном давлении, то при достижении  $0^\circ\text{C}$  вода начнет замерзать.

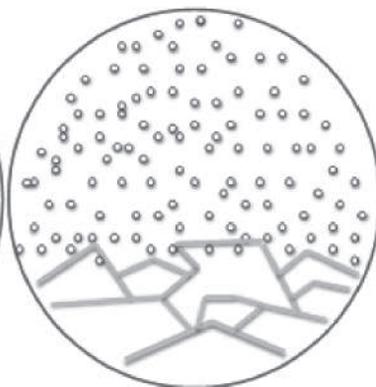
Проводя аналогичные опыты при других давлениях, придем к кривой  $OC$ , отделяющей область жидкой воды от области льда. Эта кривая — кривая равновесия твердое состояние — жидкость, или *кривая плавления*, — показывает те пары значений температуры и давления, при которых лед и жидкая вода находятся в равновесии.

Двигаясь по горизонтали влево в области пара (в нижней части диаграммы), аналогичным образом придем к кривой  $OB$ . Это — кривая равновесия твердое состояние-пар, или *кривая сублимации*. Ей отвечают те пары значений температуры к давлению, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар.

Все три кривые пересекаются в точке  $O$ . Координаты этой точки — это единственная пара значений температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы: лед, жидкая вода и пар. Она носит название *тройной точки*.



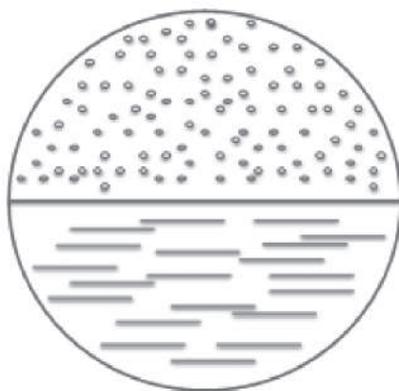
OA – равновесия жидкость – кристалл, *плавления*



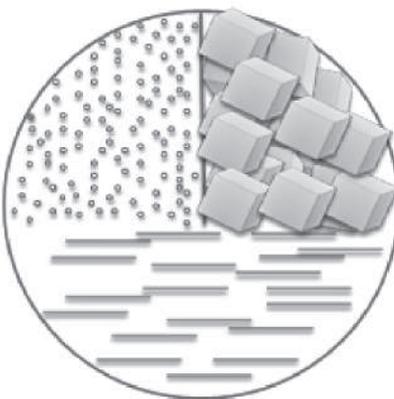
OS – равновесия твердое состояние – пар, *сублимации*

Кривая плавления исследована до весьма высоких давлений, в этой области обнаружено несколько модификаций льда (на диаграмме не показаны).

Справа кривая кипения оканчивается в *критической точке*. При температуре, отвечающей этой точке, – *критической температуре* – величины, характеризующие физические свойства жидкости и пара, становятся одинаковыми, так что различие между жидким и парообразным состоянием исчезает.



OB – равновесия жидкость – пар, *кипения*



O – в равновесии все три фазы: лед, жидкая вода и пар

Существование критической температуры установил в 1860 г. Д.И. Менделеев, изучая свойства жидкостей. Он показал, что при температурах, лежащих выше критической, вещество не может находиться в жидком состоянии.

В 1869 г. Эндрюс, изучая свойства газов, пришел к аналогичному выводу.

Критические температура и давление для различных веществ различны. Так, для водорода  $t_{\text{крип}} = -239,9 \text{ } ^\circ\text{N}$ ,  $p_{\text{крип}} = 1,30 \text{ МПа}$ , для хлора  $t_{\text{крип}} = 144 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{крип}} = 7,71 \text{ МПа}$ , для воды  $t_{\text{крип}} = 374,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{крип}} = 22,12 \text{ МПа}$ .

Одной из особенностей воды, отличающих ее от других веществ, является понижение температуры плавления льда с ростом давления. Это обстоятельство отражается на диаграмме. Кривая плавления *OC* на диаграмме состояния воды идет вверх влево, тогда как почти для всех других веществ она идет вверх вправо.

Превращения, происходящие с водой при атмосферном давлении, отражаются на диаграмме точками или отрезками, расположенными на горизонтали, отвечающей 101,3 кПа (760 мм рт. ст.). Так, плавление льда или кристаллизация воды отвечает точке *D*, кипение воды – точке *E*, нагревание или охлаждение воды – отрезку *DE* и т.п.

Диаграммы состояния изучены для ряда веществ, имеющих научное или практическое значение. В принципе они подобны рассмотренной диаграмме состояния воды. Однако на диаграммах состояния различных веществ могут быть особенности. Так, известны вещества, тройная точка которых лежит при давлении, превышающем атмосферное. В этом случае нагревание кристаллов при атмосферном давлении приводит не к плавлению этого вещества, а к его сублимации – превращению твердой фазы непосредственно в газообразную.

**Химические свойства воды.** Молекулы воды отличаются большой устойчивостью к нагреванию. Однако при температурах выше 1000°С водяной пар начинает разлагаться на водород и кислород:



Процесс разложения вещества в результате его нагревания называется термической диссоциацией.

Термическая диссоциация воды протекает с поглощением теплоты. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, чем выше температура, тем в большей степени разлагается вода. Однако даже при 2000°С степень термической диссоциации воды не превышает 2%, т.е. равновесие между газообразной водой и продуктами ее диссоциации – водородом и кислородом – все еще остается сдвинутым в сторону воды. При охлаждении же ниже 1000°С равновесие практически полностью сдвигается в этом направлении.

## **7.2. Жесткость воды и пути ее образования**

Вода – весьма реакционно-способное вещество. Оксиды многих металлов и неметаллов соединяются с водой, образуя основания и кислоты; некоторые соли образуют с водой кристаллогидраты; наиболее активные металлы взаимодействуют с водой с выделением водорода.

Вода обладает также каталитической способностью. В отсутствие следов влаги практически не протекают некоторые обычные реакции; например, хлор не взаимодействует с металлами, фтороводород не разъедает стекло, натрий не окисляется в атмосфере воздуха.

Природная вода представляет собой раствор многих веществ, в том числе солей, газов, а также веществ органического происхождения, некоторые из которых находятся в ней во взвешенном состоянии. В большинстве случаев природная вода имеет атмосферное происхождение (дождевая вода), реже – глубинное (конденсация) из паров, поднимающихся из недр земли).

Наиболее свободной от примесей является вода в атмосфере. Она содержит только газы и небольшое количество примесей, растворяющихся в ней при контакте с твердыми частицами (пыль) в атмосфере.

Состав грунтовых озерных, речных, морских океанских вод может изменяться в широких пределах в зависимости от состава почв, гор, растительного мира, с которыми вода контактирует. Так, вода океанов содержит около 3,5% растворенных веществ, вода черного моря – 1,6%, а Балтийского – 0,75%.

В целом примеси, содержащиеся в природной воде, можно разделить на следующие группы:

1. Образованные вследствие диссоциации растворенных в воде солей: катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  реже  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ; анионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  реже  $\text{F}^-$ .

2. Растворенные газы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  при растворении в воде оксидов азота и серы образуются кислоты, которые могут вступать во взаимодействие с другими растворенными в воде веществами.

3. Кремниевая кислота в коллоидной и ионной формах.

4. Продукты жизнедеятельности организмов (биогенные вещества) – различные соединения азота, фосфора атак, же близкие к коллоидным (полуколлоидные) вещества типа белковых аминокислот и другие.

5. Бактерии и другие микроорганизмы .

6. Микроэлементы

7. Прочие вещества, как взвешенные, так и окрашивающие, а также придающие воде запах.

В реальных условиях жизнедеятельности человека природная вода находит широчайшее применение в промышленности, быту науке и технике.

Важнейшим свойством природных вод является их жесткость. Если в воде находится ионы металлов, образующие с мылом нерастворимые соли жирных кислот, то в такой воде затрудняется образование пены при стирке белья или мытье рук вследствие чего возникает ощущение жесткости. Отсюда и возникло понятие «жесткой» воды.

Жесткость природных вод более всего обусловлена содержанием в них растворимых солей кальция и магния.

Само собой разумеется что жесткость воды могут вызывать не только ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  но и катионы других металлов, однако в естественных водах из катионов, образующих не растворимые мыла, в значительных количествах присутствует только катионы кальция и магния.

Эти ионы входят в состав гидрокарбонатов,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , сульфатов и хлоридов ( $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgCl}_2$ ).

Содержание других растворимых солей кальция и магния в природных водах обычно очень мало.

Жесткость, придаваемая воде гидрокарбонатами кальция и магния, называется временной, или гидрокарбонатной. Жесткость, обусловленная хлоридами и сульфатами этих металлов, называется постоянной. Суммарная жесткость воды носит название общей жесткости.

### 7.3. Степень жесткости воды

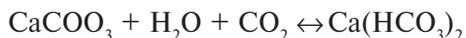
Степень жесткости воды принято выражать в молях ионов или  $\text{Ca}^2$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в 1 л или в 1 кг воды.

По величине жесткости различают:

- мягкую воду (общая жесткость 2 ммоль/л);
- вода средней жесткости (2–6 ммоль/л);
- жесткая (6–10 ммоль/л);
- очень жесткая (10 ммоль/л).

Временная жесткость воды обусловлена растворением карбонатных пород водами, содержащими углекислоту, которая может быть атмосферного или подземного происхождения.

При омывании карбонатных пород (известняков, доломитов и магнезитов) углекислыми водами протекают реакции:



Образующейся гидрокарбонаты кальция и магния, в отличие от карбонатов, хорошо растворимые в воде.

Постоянная жесткость естественных вод, обусловленная содержанием в них, является результатом растворения этих солей из земной коры. Поскольку данные соли при обычных условиях вполне устойчивые соединения, они существуют в морской воде очень давно.

Наибольшей постоянной жесткостью обладают воды океанов и внутренних морей, воды многих соленых озер, а также грунтовые воды в ряде районов для промышленного водоснабжения жесткая вода почти всегда является нежелательной в иногда и недопустимой, нежелательно она и для бытовых нужд.

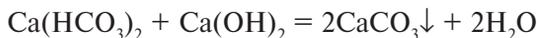
#### 7.4. Пути устранения жесткости воды

Применяемые на практике методы устранения жесткости природной воды условно можно разделить на химические и физические. В первом случае уменьшение жесткости связано с добавлением к воде различных химических веществ, как неорганического, так и органического происхождения (реагентные методы).

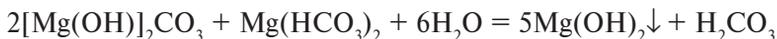
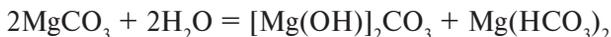
**Физические методы понижения жесткости** воды основаны на использовании различного рода воздействий на воду (магнитное и электрическое поле, ультразвук, быстрые нейтроны, другие виды излучений) и потому могут считаться без реагентными.

В самом общем виде **химические методы устранения жесткости** воды основаны на химических реакциях, в результате которых соли кальция и магния (точнее их катионы, придающие жесткость воде, переводятся в нерастворимые соединения осадок). Таких методов несколько:

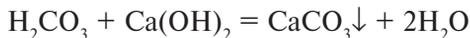
Если вода обладает только временной жесткостью, для ее устранения применяют известковый способ, добавляя к воде известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в количестве, необходимом для осаждения содержащихся в ней гидрокарбонатов кальция и магния по уравнениям реакции.



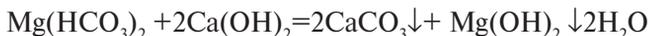
Образующийся  $\text{MgCO}_3$  частично подвергается гидролизу:



а выделяющейся углекислота нейтрализуется известью.



Суммируя три уравнения, относящейся к гидрокарбонату магния получаем общее уравнение.



Таким образом, при взаимодействии извести с гидрокарбонатами кальция и магния образуются осадки  $\text{CaCO}_3 \downarrow$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ .

Приведенные реакции осуществляются в специальных баках или вихревых реакторах откуда вода после отстаивания (осаждения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) поступает для использования.

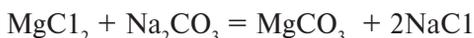
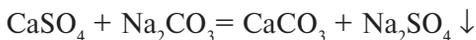
Временную жесткость можно устранить также кипячением:



Растворенные методы осаждения рентабельны для сравнительно небольших объемов воды.

Если вода обладает одновременно и временной и постоянной жесткостью, то нередко применяют известково-содовый способ устранения жесткости.

Известь осаждает гидрокарбонаты кальция и магния, как указано выше, а сода – хлористые и сернокислые соли по реакциям.



Также подвергается гидролизу, а образующейся при этом углекислота нейтрализуется известью.

При наличии только постоянной жесткости можно применять содовый способ ее устранения.

Иногда для устранения жесткости используют так называемый баритовый способ, который дает хорошие результаты только при содержании в воде сульфатов кальция и магния. Вода фильтруется через слой измельченного карбоната бария, в результате чего происходит реакции:



Равновесие этих реакций сильно смещено вправо, так как сульфат бария растворим в воде хуже, чем его карбонат, а карбонаты кальция и магния хуже, чем их сульфаты.

Из-за относительно высокой токсичности солей бария этот способ применяется редко.

**Ключевые слова:**

*Вода, состав, примеси, жесткость, магний, кальций, временная, постоянная, общая жесткость, физические методы, известковый способ, известково-содовый способ, содовый способ.*

**Контрольный вопросы:**

- 1. Что такое временная, непостоянная и общая жесткость воды?*
- 2. В чем различие временной и постоянной жесткости?*
- 3. Какие способы устранения жесткости воды?*
- 4. Что понимается под термином «природная вода», с какими другими понятиями связан данный термин?*
- 5. В каких случаях жесткость воды является вредной и почему?*
- 6. Какие способы наиболее экономичны при устранении жесткости воды?*
- 7. Какими единицами измеряется жесткость воды?*
- 8. Как можно устранить временную жесткость?*
- 9. Как можно устранить постоянную жесткость?*
- 10. Как устранить смешанную жесткость воды?*

## 8. РАСТВОР. СВОЙСТВА РАСТВОРА КОНЦЕНТРАЦИЯ

---

---

### 8.1. Концентрация растворов. Растворимость веществ

Дисперсными называют гетерогенные системы, в которых одно вещество в виде очень мелких частиц равномерно распределено в объеме другого. То вещество, которое присутствует в меньшем количестве и распределено в объеме другого, называют дисперсной фазой. Она может состоять из нескольких веществ.

Вещество, присутствующее в большем количестве, в объеме которого распределена дисперсная фаза, называют дисперсионной средой.

Между ней и частицами дисперсной фазы существует поверхность раздела, поэтому дисперсные системы называют гетерогенными (неоднородными).

И дисперсионную среду, и дисперсную фазу могут представлять вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном.

В широком смысле растворы бывают газообразными, жидкими, твердыми. Примером газообразного раствора может служить воздух, жидкого – раствор сахара в воде, твердого – многочисленные сплавы металлов.

Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более независимых компонентов, соотношение между которыми может изменяться.

Один из компонентов раствора считается растворителем, остальные – растворенными веществами. Растворителем считается то вещество, количество которого преобладает в данной системе. С этой точки зрения, воздух – это раствор кислорода, паров воды, углекислого газа и благородных газов в азоте, так как содержание азота в воздухе составляет 78% (об.).

Этиловый или метиловый спирты неограниченно смешиваются с водой. Поэтому в зависимости от соотношения количества спирта и воды эта система может быть раствором спирта в воде или раство-

ром воды в спирте. Электролиты (вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток) в растворах, например, серная кислота в воде, всегда рассматриваются как растворенные вещества независимо от их количества.

## 8.2. Процессы, сопровождающие растворение

Как правило, процессы растворения сопровождаются изменением объема и температуры.

Например, при смешении равных объемов этилового спирта и воды объем смеси меньше суммы объемов компонентов (это явление называется контракцией).

Количество тепла, поглощаемого или выделяемого при растворении 1 моля вещества, называется теплотой растворения ( $\Delta H_s$ ). При растворении твердого вещества происходит разрушение кристаллической решетки.

На это требуется затрата энергии. Однако многие процессы растворения протекают с выделением тепла ( $\Delta H_s < 0$ ). Поэтому можно предположить, что наряду с разрушением кристаллической решетки протекает экзотермический процесс.

Было показано, что этим процессом является сольватация, т.е. соединение молекул растворенного вещества в неустойчивые соединения – сольваты.

Когда растворителем является вода, то эти соединения называются гидратами, а процесс – гидратацией.

Поскольку молекула воды очень полярная, то многие гидраты весьма устойчивы и могут быть выделены в кристаллическом состоянии (кристаллогидраты) – например,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медный купорос,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – кристаллическая сода,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – гипосульфит, и др.

Следовательно, растворение – физико-химический процесс.

Вода остается пока наиболее важным и распространенным растворителем, хотя в последние годы все большее значение приобретают неводные растворители.

Гидратация обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия между растворенным веществом и растворителем.

Наибольшая взаимная растворимость достигается тогда, когда эти силы имеют подобный характер.

Неполярные или малополярные соединения хорошо растворимы в неполярных и малополярных растворителях и менее растворимы в высоко полярных растворителях (так, СО (малополярное соединение) хорошо растворим в бензоле (неполярное соединение) и ограниченно растворим в воде (полярное соединение)).

Вода является хорошим растворителем полярных соединений ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

Растворение – процесс обратимый: в зависимости от условий происходит или растворение, или выделение из раствора растворенного вещества.

Вследствие обратимости процесса растворения к нему применим принцип Ле-Шателье. Если растворение вещества происходит с поглощением теплоты, то повышение температуры приводит к увеличению растворимости.

Наоборот, если при растворении вещества теплота выделяется, то повышение температуры приведет к уменьшению растворимости. В большинстве случаев растворимость солей возрастает с повышением температуры, для одних умеренно ( $\text{NaCl}$ ), а для других весьма сильно ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ), и лишь в отдельных случаях растворимость уменьшается.

*Насыщенным называется раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой растворенного вещества и содержащий максимально возможное при данных условиях его количество (имеет место динамическое равновесие).*

Раствор, концентрация которого ниже концентрации насыщенного раствора, называется *ненасыщенным*. В таком растворе можно при тех же условиях растворить дополнительные количества вещества.

Существуют и *пересыщенные растворы*, которые содержат вещества больше, чем это следует из его растворимости при данных условиях (получаются путем охлаждения растворов, полученных при более высоких температурах).

Такие растворы метастабильны. «Затравки» в виде кристаллов или потирание стеклянной палочки о стенку сосуда вызывают бурную кристаллизацию вещества).

Растворы, содержащие большое количество растворенного вещества, называются *концентрированными*, а с малым содержанием растворенного вещества – *разбавленными*.

### 8.3. Способы выражения состава растворов

**Массовая доля** — отношение (обычно процентное) массы растворенного вещества к массе раствора. Например, 15% (масс.) водный раствор NaCl на 100 единиц массы содержит 15 единиц массы NaCl и 85 единиц массы H<sub>2</sub>O.

$$w = \frac{n_{в-ва}}{m_{р-ра}}$$

**Молярная** концентрация (молярность) — отношение химического количества растворенного вещества к объему раствора. Обычно молярность обозначается  $C_m$  или (после численного значения молярности)  $M$ . Так, 2  $M$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> означает раствор, в каждом литре которого содержится два моля серной кислоты, то есть  $C_m = 2$  моль/дм<sup>3</sup>.

$$C_m = \frac{n_{в-ва}}{m_{р-ра}}$$

**Моляльная** концентрация (моляльность) — отношение химического количества растворенного вещества к массе растворителя. Обычно моляльность обозначается буквой  $m$ . Так, для раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> запись  $m = 2$  моль/кг (H<sub>2</sub>O) означает, что в этом растворе на каждый килограмм растворителя (воды) приходится два моля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Моляльность раствора в отличие от молярности не изменяется при изменении температуры.

$$C_m = \frac{n_{в-ва}}{m_{р-ра}}$$

**Нормальная** концентрация (нормальность или эквивалентная концентрация) — отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора. Концентрация, выраженная этим способом, обозначается  $C_n$  или (после численного значения нормальности) буквой  $n$ . Так, 2  $n$ . H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 эквивалента H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, то есть 98 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$$C_n = \frac{\mathcal{E}}{V_{р-ра}}$$

**Осмотическое давление.** Если раствор и растворитель разделены полупроницаемой (т.е. проницаемой только для растворителя) мембраной, то растворитель проникает в раствор, преодолевая избыточное давление, до достижения равновесного его значения – *осмотического давления*<sup>1</sup>.

Осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, оно пропорционально молярной концентрации раствора  $C_M$  и абсолютной температуре  $T$ :

$$p_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T,$$

где

$R$  – универсальная газовая постоянная. Подставляя в это выражение  $C_M = n/V$ ,

где  $n$  – химическое количество растворенного вещества, моль;

$V$  – объем раствора, л, получаем уравнение, аналогичное уравнению газового состояния:

$$p_{\text{осм}} \cdot V = n \cdot R \cdot T.$$

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось в состоянии идеального газа и занимало объем равный объему раствора.

При определении молярной массы растворенного вещества по величине осмотического давления используют соотношение:

$$M_2 = \frac{m_2 \cdot R \cdot T}{p_{\text{осм}} \cdot V},$$

где

$m_2$  – масса растворенного вещества, г;

$V$  – объем раствора, л.

**Ключевые слова:**

*Дисперсные системы, грубодисперсные системы, растворитель, расширенное вещество, растворы, гидратная теория растворов, растворимость, динамическое равновесие, коэффициент растворения, критическая температура ра-*

---

<sup>1</sup> Dr.Ashleigh, J.Fletcher Chemistry in building © 2012 ISBN 978–87–403–0249-3.

створения, массовая доля, мольная концентрация, мольная концентрация, молярная концентрация, эквивалентная концентрация.

**Вопросы:**

1. В чем отличие взвесей от коллоидных растворов и истинных растворов?
2. Что такое дисперсная система?
3. Какой из компонентов раствора следует считать растворителем?
4. Можно ли считать растворы механическими смесями, посесу.
5. Можно ли растворы считать химическими соединениями? Почему?
6. Объясните, в чем сущность процесса растворения.
7. Какова молярная концентрация 40% раствора гидроксида натрия?
8. Какой из компонентов раствора следует считать растворителем?
9. Для получения некоторых лаков готовят дисперсную систему из красителя и ацетона. Что является при этом дисперсной фазой и что дисперсной средой?
10. В чем отличие взвесей от коллоидных растворов и истинных растворов?

## 9. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

---

### 9.1. Вещества электролиты и не электролиты

Вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются электролитами. Электрическая проводимость растворов электролитов обусловлена тем, что основания, кислоты и соли в растворах распадаются на ионы – подвергаются электролитической диссоциации.

Теория электролитической диссоциации (ТЭД) была предложена шведским ученым Сванте Аррениусом в 1887 г. Позднее ТЭД развивалась и совершенствовалась. Современная теория водных растворов электролитов помимо теории электролитической диссоциации С. Аррениуса включает в себя представления о гидратации ионов (И.А. Каблуков, В.А. Кистяковский), теорию сильных электролитов (П. Й. Дебай, Э.А. Хюккель, 1923 г.). Сформулируем основные положения теории электролитической диссоциации<sup>1</sup>.

1. Электролиты в растворах самопроизвольно распадаются на ионы под действием молекул растворителя. Такой процесс называется – **электролитической диссоциацией**. Диссоциация также может происходить при плавлении твердых электролитов (термическая диссоциация электролитов).

2. Ионы отличаются от атомов по составу и по свойствам. В водных растворах ионы находятся в гидратированном состоянии. Ионы в гидратированном состоянии отличаются по свойствам от ионов в газообразном состоянии вещества.

3. В растворах или расплавах электролитов ионы движутся хаотично, но при пропускании через раствор или расплав электролита электрического тока, ионы приобретают направленное движение: катионы перемещаются к катоду, анионы – к аноду.

---

<sup>1</sup> *Shriver and Atkins' // «Inorganic Chemistry», Fifth Edition © 2014 ISBN 978-1-42-921820-7 P-851. Published in Great Britain by Oxford University Press*

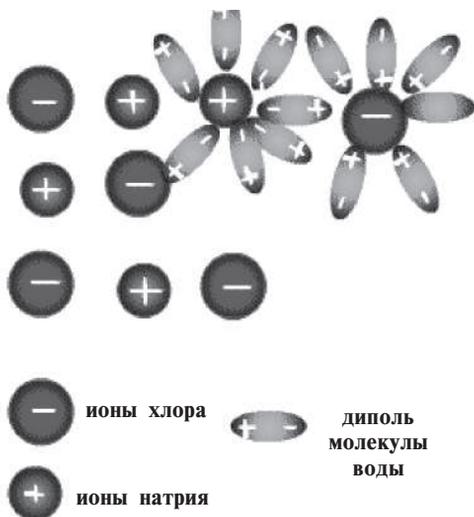


Рис. 17. Распад молекул на ионы

Раствор или расплав электролита является проводником с ионной проводимостью – проводником II рода.

Причиной электролитической диссоциации является интенсивное взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация, гидратация). Именно гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в нейтральные молекулы.

## 9.2. Степень диссоциации

**Электролиты** – вещества, которые при растворении подвергаются диссоциации на ионы. В результате раствор приобретает способность проводить электрический ток, т.к. в нем появляются подвижные носители электрического заряда.

Например, при растворении в воде уксусная кислота диссоциирует на ион водорода и ацетат-ион:



Необходимым условием, определяющим возможность процесса электролитической диссоциации, является наличие в растворяемом

веществе ионных или полярных связей, а также достаточная полярность самого растворителя\*.

Количественная оценка процесса электролитической диссоциации дается двумя величинами: степенью диссоциации  $\alpha$  и константой диссоциации  $K$ .

*Сильные и слабые электролиты. Степень электролитической диссоциации.* При растворении одних электролитов равновесие диссоциации смещено вправо, в растворах таких электролитов диссоциация происходит практически полностью (сильные электролиты).

При растворении других электролитов диссоциация происходит в незначительной мере (слабые электролиты). С позиций современной электростатической теории сильные электролиты диссоциируют необратимо, а слабые электролиты – обратимо.

Для количественной оценки силы электролита введено понятие степени электролитической диссоциации.

**Степень электролитической диссоциации** – это отношение числа диссоциированных молекул  $n$  к общему числу молекул  $N$  растворенного вещества, выраженное в процентах:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

Другими словами, степень диссоциации показывает, какой процент растворенных молекул распался на ионы.

В зависимости от степени диссоциации различают электролиты сильные и слабые. Чем больше степень диссоциации, тем сильнее электролит.

По величине распада на ионы различают электролиты сильные, средние, слабые.

Сильные электролиты, например  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  едкие щелочи и все соли диссоциируют почти на цело (на 100%).

Вместе с тем к СИЛЬНЫМ электролитам относятся и те у которых  $\alpha > 30\%$ , т.е. более 30% молекул распалось на ионы.

Средние электролиты, например,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  имеют степень диссоциации в пределах от 2 до 30%.

Слабые электролиты, например  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  диссоциируют плохо:  $\alpha > 2\%$ .

Сравнение степени диссоциации разных электролитов, производят в растворах одинаковой концентрации, так как степень диссоциации сильно зависит от концентрации раствора.

На величину степени диссоциации влияет природа самого растворенного вещества, растворителя и рода других внешних воздействий. Таким образом когда говорят «сильная кислота» или «сильное основание», имеют в виду степень диссоциации вещества в растворе. В этом случае речь идет об этих веществах как электролитах.

От степени диссоциации того или иного вещества зависит его поведение в химической реакции и ход самой реакции.

*Константа равновесия для процесса диссоциации называется константой диссоциации (K).* В общем случае для электролита, диссоциирующего на два иона:



$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Для приведенного выше процесса диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C, то

$$[A^+] = [B^-] = \alpha C; \quad [AB] = C(1-\alpha);$$

$$K = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

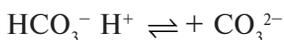
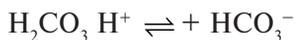
*Это уравнение соответствует закону разбавления Оствальда.* Если электролит слабый, и диссоциация очень мала ( $\alpha \ll 1$ ), то закон разбавления Оствальда упрощается:

$$K = \alpha^2 C; \quad \alpha = \sqrt{K/C}.$$

Таким образом, степень диссоциации возрастает с разбавлением раствора.

Многоосновные кислоты, а также основания многовалентных металлов диссоциируют ступенчато.

Например:



Первое равновесие – диссоциация по первой ступени – характеризуется константой

$$K_I = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Для диссоциации по второй ступени:

$$K_{II} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}^-]}$$

В случае угольной кислоты константы диссоциации имеют следующие значения:  $K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ . Для ступенчатой диссоциации всегда  $K_I > K_{II} > K_{III} > \dots$ , т.к. энергия, которую необходимо затратить для отрыва иона, минимальна при отрыве его от нейтральной молекулы.

### 9.3. Диссоциация оснований, кислот и солей

Как уже сказано, диссоциирует лишь вещества, построенные по ионному или полярному типу связи. К их числу относятся основания, кислоты, соли.

Это вещества – электролиты. Оксиды же к электролитам не относятся, так как они не просто растворяются в воде, а вступают с ней в химическую реакцию, образуя гидроксид, который и диссоциируется.

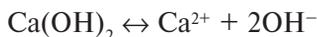
Рассмотрим, как диссоциируются в водных растворах основания, кислоты и соли. Нередко встречаются вещества, в молекулах которых наблюдаются оба типа связи, например в молекуле гидроксида натрия NaOH натрий связан с гидроксид группой ионной связью, а водород с кислородом швалентной. В молекуле серной

кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  связь водорода с кислотным остатком более полярна, чем связь серы с кислородом. В нитрате алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  алюминий связан с кислотным остатком ионной связью, а атомы азота с атомами кислорода – ковалентной.

В таких случаях распад молекулы на ионы происходит по месту ионной или наиболее полярной связи, для расщепления которых требуется меньше энергии.

Из сказанного следует, что ионы могут быть образованы не только из отдельных атомов, но и из групп атомов, например анион  $\text{OH}^-$ , который называется гидроксид – ионом, сульфат – ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Рассмотрим, на какие ионы диссоциируют вещества, относящиеся к разным классам неорганических соединений. Подобно уравнениям химических реакций, уравнения диссоциации также можно записывать. Например, распад на ионы гидроксида натрия записывают так:

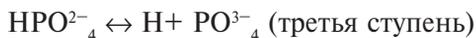
Гидроксид кальция диссоциирует по уравнению



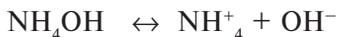
Для проверки правильности записи следует подсчитать суммарный положительный заряд катионов и суммарный отрицательный заряд анионов. Они должны быть равны по абсолютной величине. В данном случае положительных зарядов  $\pm 2$ , и отрицательных  $-2$ .

Определение оснований в свете теории электролитической диссоциации: Основаниями являются такие электролиты, которые диссоциируют в растворе с образованием только катиона металла и гидроксид – ионов. Распад на ионы кислот, как уже было сказано, происходит по наиболее полярной связи, т.е. между атомом водорода и кислотным остатком.

Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода. У многоосновных кислот диссоциация протекает ступенчато, например, у  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :

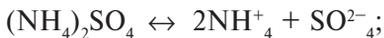


Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы. Например:



Солями называются электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов а также катион аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) и анионы кислотных остатков.

Например:



Так диссоциируют средние соли. Кислые же и основные соли диссоциируют ступенчато. У кислых солей вначале отщепляются ионы металлов, а затем катионы водорода.

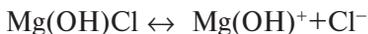
Например:



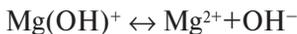
и далее



У основных солей вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы.



и далее



Например:



**Ключевые слова**

*Электролиты, не электролиты, электролитическая диссоциация.*

**Контрольные вопросы:**

1. Какие вещества называются электролитами?
2. Как происходит диссоциация у многоосновных кислот?
3. Чем отличается электролит от неэлектролита по типу химической связи, по поведению в растворе?
4. Почему для процесса электролитической диссоциации необходимо, чтобы растворитель имел дипольные молекулы, а электролит — ионный или полярный характер химической связи?
5. Почему вещества с неполярными молекулами не могут быть электролитами?
6. Сформулируйте, что такое электролитическая диссоциация.
7. М. Фарадей считал, что электролитическая диссоциация происходит под действием электрического тока. В чем его ошибка?
8. Чем ионы отличаются от нейтральных атомов?
9. Какие ионы называются катионами, какие анионами и почему?
10. Как отличить в записи ион от нейтрального атома (приведите примеры)?

## 10. ИОННООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

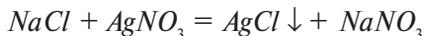
---

### 10.1. Реакции между ионами

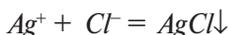
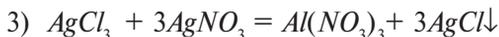
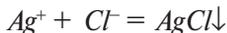
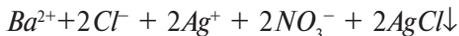
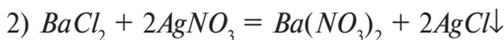
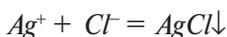
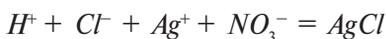
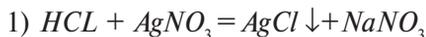
Поскольку электролиты в растворах распадаются на ионы, то реакция электролитах должны происходить между ионами.

Взаимодействие ионов в растворе показывается ионной реакцией.

С участием ионов могут протекать как обменные, так и окислительно-восстановительные реакции. Рассмотрим обменные реакции электролитов: в растворе, например, взаимодействие между двумя солями:



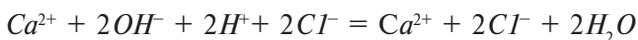
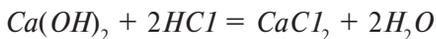
Напишем несколько уравнений реакций, например:



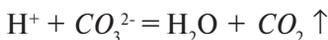
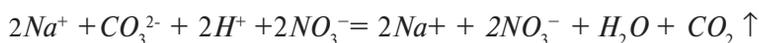
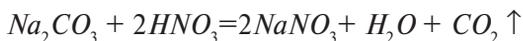
Во всех приведенных примерах сокращенное ионное уравнение получается одно и то же.

Это обстоятельство играет очень важную роль в аналитической химии для качественного анализа.

Иногда в результате реакции образуется вода (малодиссоциирующее вещество):



или выделяется газ:



Реакция между ионами протекает до конца, если в результате образуются не диссоциирующие или малодиссоциирующие вещества.

Большое практическое значение имеют реакции ионного обмена, протекающие между электролитом и нерастворимым высокомолекулярным органическим веществом, в состав которого входит ион, содержащийся в растворе электролита. Пропуская раствор электролита через такое вещество, называемое ионообменником или понятом, можно освободиться от нежелательных ионов, содержащихся в растворе. На этом основаны некоторые способы очистки воды, устранения ее жесткости.<sup>1</sup> Для этой цели применяются как природные ионообменники, так и приготовленные искусственным путем.

## 10.2. Ионное производство воды

Чистая дистиллированная вода в небольшой степени проводит электрический ток. Следовательно, молекулы воды, хотя и незначительно, но все же диссоциируют на ионы водорода и ионы гидроксида.

---

<sup>1</sup> F. Albert Cotton Robert A. «Basic inorganic chemistry» INC. New York London Sydney Toronto 2000.



Концентрацию ионов обычно выражают в молях ионов в 1 л. Как видно из уравнения диссоциации воды, в ней величины  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  одинаковы.

Опытом установлено, что в одном литре воды при комнатной температуре (22°C) диссоциации подвергаются лишь  $10^{-7}$  моль/л ионов  $\text{H}^+$  и  $10^{-7}$  моль/л ионов  $\text{OH}^-$ .

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид – ион а в воде называется ионным произведением (обозначается  $K_w$ . – величина постоянная, численно равная при 22°C  $10^{-14}$ .

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7}10^{-7} = 10^{-14}$$

Диссоциация воды представляет собой эндотермический процесс



Поэтому при повышении температуры равновесие смещается в сторону образования ионов, что влечет за собой увеличение  $K_w$ .

При диссоциации молекулы воды получается один ион водорода и один ион гидроксила.

Следовательно, для чистой воды (при 22°C)

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Если в нее добавить кислоту, то  $[\text{H}^+]$  станет больше  $10^{-7}$ , а  $[\text{OH}^-]$  меньше  $10^{-7}$  моль/л.

И наоборот, если к воде добавить щелочи, то  $[\text{H}^+]$  станет меньше  $10^{-7}$ , а  $[\text{OH}^-]$  больше  $10^{-7}$  моль/л.

Из постоянства  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  следует, при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислить концентрацию  $\text{H}^+$  – ионов, и наоборот.

Таким образом, кислотность и щелочность раствора можно выразить через концентрацию либо ионов  $\text{H}^+$ , либо ионов  $\text{OH}^-$ . На практике пользуются первым способом. Тогда для центрального раствора  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ , для кислого  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ , и для щелочного  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л.

### 10.3. Водородный показатель

Существуют различные методы измерения рН. Приближенно реакцию среды, возможно, определить при помощи специальных реактивов, *или индикаторов*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Наиболее распространёнными индикаторами являются: метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин.

В следующих таблицах даны характеристики основных применяемых индикаторов:

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель, обозначаемый символом рН.

Водородным показателем рН называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятых с обратным знаком.

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

где  $[\text{H}^+]$  – концентрация ионов водорода, мол/л.

Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком Сёренсеном в 1909 г. Буква «р» – начальная буква датского слова *potnz*-математическая степень, буква «Н» – символ водорода.

С помощью рН реакция растворов характеризуется так: нейтральная – рН7, кислая – рН < 7, щелочная – рН > 7.

Существуют различные методы измерения рН.

Приближенно реакцию среды, возможно, определить при помощи специальных реактивов, *или индикаторов*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода.

Наиболее распространёнными индикаторами являются: метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин.

В следующих таблицах даны характеристики основных применяемых индикаторов:

## Кислотно-основные индикаторы

Кислотно-основные индикаторы			
	pKd	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски
Метилоранж	3,7	3,1–4,4	
Бромкрезоловый зеленый	4,7	3,8–5,4	
Метиловый красный (метилрот)	5,1	4,2–6,3	
Бромтимоловый голубой	7,0	6,0–7,6	
Феноловый красный	7,9	6,8–8,4	
Фенолфталеин	9,4	8,3–10,0	

Концентрация водородных ионов в растворах имеет весьма важное значение для очень многих технических процессов. Многие химические реакции протекают при строго определенной величине pH среды.

#### 10.4. Гидролиз солей

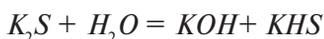
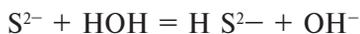
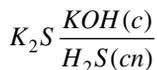
Особым свойством солей является их способность гидролизироваться – подвергаться гидролизу (от греческого «гидро» – вода, «лизис» – разложение), т.е. разложению под действием воды.

При рассмотрении гидролиза солей возможны четыре случая, в зависимости от того, сильными или слабыми кислотами и основанием образована соль.

Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты.

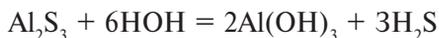
Рассмотрим такой случай на примере сульфида калия  $K_2S$ .

Укажем, каким основанием и кислотой образованна эта соль:



Таким образом, при гидролизе солей, образованных сильными основаниями и слабой кислотой, реакция среды всегда бывает щелочной.

Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. При диссоциации такой соли, например,  $Fe(NO_3)_3$ , образуются ионы:



В результате образуется осадок  $Al(OH)_3$  и выделяется сероводород.

Этот гидролиз необратим, поэтому реакция обмена в растворе  $Al_2S_3$  получить нельзя. Вместо него образуются продукты гидролиза.

### 10.5. Решение типовых задач по теме:

#### *Пример 1.*

1. Какой из указанных ниже электролитов является слабым?

а)  $H_2SO_4$ ; б) NaI; в) HCNO; г) HCl.

#### *Решение.*

Серная и соляная кислоты являются сильными, а иодид натрия представляет собой легко растворимую соль. Эти электролиты хорошо диссоциируют на ионы в водном растворе. Слабым, т.е. плохо диссоциирующим на ионы электролитом, является циановая кислота.

*Ответ:* HCNO.

#### *Пример 2*

2. Определите концентрацию (моль/л) ионов  $H^+$  в растворе, если рН среды равен 12,7.

*Решение.*

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

Поэтому  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ . Следовательно, в данном случае  $[\text{H}^+] = 10^{-12,7} = 2 \cdot 10^{-13}$ .

*Ответ:*  $2 \cdot 10^{-13}$  моль/л.

**Пример 3**

3. Определите pH среды, если концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в растворе составляет  $1,8 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

*Решение.*

Используя ионное произведение воды, вычислим концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в растворе:

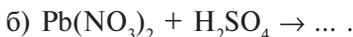
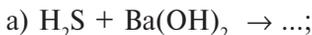
$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-9} = 5,56 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Определим pH среды:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 5,56 \cdot 10^{-6} = 5,25$ .

*Ответ:* **5,25.**

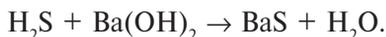
**Пример 4**

4. Запишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения реакций между веществами. В ответе укажите молярную массу образующегося слабого электролита.

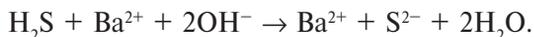


*Решение.*

а) Реакция между сероводородом и гидроксидом бария относится к типу реакций ионного обмена. Поэтому в образующихся соединениях положительно заряженный ион из одного исходного вещества соединяется с отрицательно заряженным ионом из другого. Молекулярное уравнение реакции:

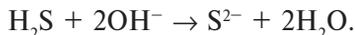


В ионно-молекулярном уравнении сильные электролиты должны быть записаны в виде ионов, а слабые — в виде молекул. Слабо диссоциирующими веществами в этой реакции являются сероводород и вода. Поэтому ионно-молекулярное уравнение реакции имеет вид:



В сокращенном ионно-молекулярном уравнении должны быть исключены одинаковые частицы, находящиеся в левой и правой частях полного уравнения, т.е. ионы, которые не претерпевают изменений в ходе реакции.

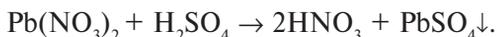
В данном случае это ионы  $\text{Ba}^{2+}$ . Сокращенное ионно-молекулярное уравнение реакции:



Слабым электролитом, образующимся в реакции, является  $\text{H}_2\text{O}$ . Вычисляем молярную массу воды:  $1+1+16=18$ .

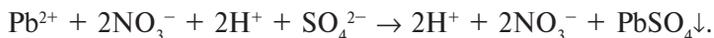
**Ответ: 18 г/моль.**

б) Реакция между нитратом свинца и серной кислотой относится к типу реакций ионного обмена. Поэтому в образующихся соединениях положительно заряженный ион из одного исходного вещества соединяется с отрицательно заряженным ионом из другого. Молекулярное уравнение реакции:



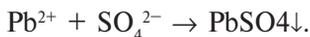
Слабо диссоциирующим веществом в этой реакции является сульфат свинца (плохо растворимая соль, выпадающая в осадок, см. табл. 3 приложения).

Поэтому ионно-молекулярное уравнение реакции имеет вид:



В сокращенном ионно-молекулярном уравнении должны быть исключены одинаковые частицы, находящиеся в левой и правой частях полного уравнения, т.е. ионы, которые не претерпевают изменений в ходе реакции.

В данном случае это ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{H}^+$ . Сокращенное ионно-молекулярное уравнение реакции:



Слабым электролитом, образующимся в реакции, является  $\text{PbSO}_4$ . Вычисляем молярную массу сульфата свинца:  $207+32+4\cdot 16=303$ .

**Ответ: 303 г/моль.**

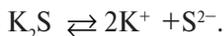
### **Пример 5**

5. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакции гидролиза солей. а)  $\text{K}_2\text{S}$ ; б)  $\text{CuCl}_2$ .

В ответе укажите разность молярных масс ионов, образующихся при гидролизе.

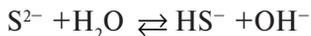
*Решение.*

а) Гидролизом солей называется процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, приводящий к образованию слабодиссоциирующих веществ и часто сопровождающийся изменением реакции среды (рН). При растворении в воде  $K_2S$  диссоциирует:

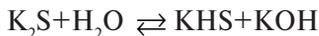


При составлении уравнений гидролиза в первую очередь необходимо определить ионы соли, связывающие ионы воды в малодиссоциирующие соединения, т.е. ионы, обуславливающие гидролиз.

В данном случае ионы  $S^{2-}$  связывают катион  $H^+$ , образуя ион  $HS^-$



Уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Практически гидролиз соли ограничивается первой ступенью с образованием кислой соли (в данном случае  $KHS$ ). Таким образом, гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой (такой, как  $K_2S$ ) протекает по аниону соли. Избыток ионов  $OH^-$  в растворе обуславливает щелочную реакцию среды в растворе ( $pH > 7$ ). В результате гидролиза образуются 2 иона:  $HS^-$  и  $OH^-$ .

Рассчитываем разность их молярных масс:  $(1+32)-(16+1)=16$ .

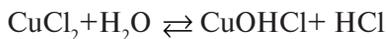
**Ответ: 16 г/моль.**

б) При растворении в воде  $CuCl_2$  диссоциирует:  $CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-$

В данном случае ионы  $Cu^{2+}$  соединяются с ионами  $OH^-$ , образуя гидроксоионы  $CuOH^+$ . Гидролиз соли практически ограничивается первой ступенью, и образование молекулы  $Cu(OH)_2$  не происходит. Ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



В данном случае продуктами гидролиза являются основная соль и кислота. Уравнение гидролиза в молекулярной форме записывается следующим образом:



Таким образом, гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (в данном случае  $\text{CuCl}_2$ ) протекает по катиону соли. Избыток ионов  $\text{H}^+$  в растворе обуславливает кислую реакцию среды в растворе ( $\text{pH} < 7$ ). В результате гидролиза образуются 2 иона:  $\text{CuOH}^+$  и  $\text{H}^+$  (см. ионно-молекулярное уравнение). Рассчитываем разность их молярных масс:  $(64 + 16 + 1) - 1 = 80$ .

**Ответ: 80 г/моль.**

### **Ключевые слова**

*Электролиты, не электролиты, электролитическая диссоциация.*

### **Контрольные вопросы:**

1. Какие вещества называются электролитами?
2. Как происходит диссоциация у многоосновных кислот?
3. Чем отличается электролит от неэлектролита по типу химической связи, по поведению в растворе?
4. Почему для процесса электролитической диссоциации необходимо, чтобы растворитель имел дипольные молекулы, а электролит – ионный или полярный характер химической связи?
5. Почему вещества с неполярными молекулами не могут быть электролитами?
6. Сформулируйте, что такое электролитическая диссоциация.
7. М. Фарадей считал, что электролитическая диссоциация происходит под действием электрического тока. В чем его ошибка?
8. Чем ионы отличаются от нейтральных атомов?
9. Какие ионы называются катионами, какие анионами и почему?
10. Как отличить в записи ион от нейтрального атома (приведите примеры)?

## 11. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

---

### 11.1. Сущность реакции окисления-восстановления

Степень окисления и валентность. Ранее было показано, что при образовании ковалентной связи электронные пары располагаются симметрично относительно ядер взаимодействующих атомов и атомы в молекулах никаких зарядов не несут.

При образовании ионных связей валентные электроны переходят от менее электроотрицательных (ЭО) к более электроотрицательным атомам, в результате чего образуются ионы, заряд которых определяется количеством отданных или присоединенных электронов. В молекулах с полярными связями валентные электроны лишь частично смещаются к более ЭО атому, при этом на взаимодействующих атомах возникают электрические заряды, но их величины не являются целочисленными.

Например, в молекуле  $\text{HCl}$  на водороде существует положительный, а на  $\text{Cl}$  – отрицательный заряды, но их величины меньше 1.

В практических целях (при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций) заряды на атомах в молекулах с полярными связями удобно представлять в виде целых чисел, равных таким зарядам, которые возникли бы на атомах, если бы валентные электроны полностью переходили к более электроотрицательным атомам, т.е. если бы связи были полностью ионными. Такие величины зарядов получили название **степеней окисления**. Степень окисления любого элемента в простом веществе всегда равна 0.

В молекулах сложных веществ некоторые элементы всегда имеют **постоянную степень окисления**. Для большинства элементов характерны **переменные степени окисления**, различающиеся как знаком, так и величиной, в зависимости от состава молекулы.

У щелочных металлов, а также у металлов главной подгруппы второй группы степень окисления во всех соединениях равна соот-

ветственно +1 и +2. Постоянную степень окисления, равную -1, имеет фтор. Кислород, как правило, имеет степень окисления -2. У водорода в соединениях с неметаллами степень окисления +1, в гидридах металлов -1.

Для того, чтобы отличить значения степени окисления от зарядов ионов в первом случае знак ставится перед цифрой, во втором - после цифры.

Например,  $H^{+1}Cl^{-1}$ , но  $Na^{+1}Cl^{-1}$ .

Часто степень окисления (СО) равна валентности и отличается от нее только знаком. Но встречаются соединения, в которых степень окисления элемента не равна его валентности. Как уже отмечалось, в простых веществах СО элемента всегда равна нулю независимо от его валентности.

В таблице сопоставлены валентности и степени окисления некоторых элементов в различных соединениях.

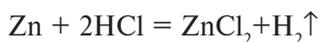
Определение степени окисления элемента в какой-либо молекуле сводится к простой арифметической операции, так как сумма степеней окисления атомов всех элементов, входящих в состав молекулы, равна нулю.

Например, необходимо определить степень окисления фосфора в фосфорной кислоте  $H_3PO_4$ . Поскольку у кислорода степень окисления (СО) - (-2), а у водорода - (+1), то для нулевой суммы у фосфора степень окисления должна быть равна 5:

$$[3(+1)+1(+5)+4(-2)=0]$$

Характерные особенности окислительно-восстановительных реакций. Существует обширный класс химических реакций, в ходе которых степень окисления у атомов или ионов изменяется.

Например, это реакция



В ней участвуют атомы цинка, водорода и хлора; измененная в ходе реакции степень окисления (СО) цинка повышается от 0 до +2, а ионов водорода - понижается от +1 до 0.

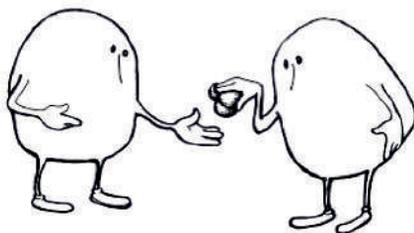
**Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными.**

*Окислением называется процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением СО.*

Вещество, в состав которого входит элемент, способный отдавать электроны, называется восстановителем. В процессе отдачи электронов восстановитель окисляется.

*Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления, называется восстановлением.*

Вещество, в состав которого входит элемент, способный присоединить электроны, называется окислителем. В процессе присоединения электронов окислитель восстанавливается.



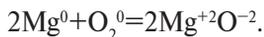
окислитель

восстановитель

Известно, что атомы металлов имеют на внешнем энергетическом уровне мало электронов (1–3) и способны отдавать их при химических реакциях, то есть окисляются, а неметаллы (на внешнем энергетическом уровне от 4 до 7 электронов) склонны присоединять электроны и восстанавливаться, следовательно, атомы металлов – восстановители (отдавая электроны, сами окисляются), а атомы неметаллов – окислители (присоединяя электроны, сами восстанавливаются).

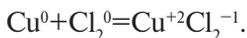
Приведем примеры окислительно-восстановительных реакций.

1. Горение магния на воздухе (или в кислороде):



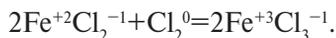
Атом магния отдает два электрона атому кислорода. У последнего СО понижается от 0 до –2, а степень окисления магния повышается от 0 до +2. Следовательно, магний окисляется, а кислород восстанавливается; магний – восстановитель, а кислород – окислитель.

2. Горение меди в хлоре:



Атом меди отдает два электрона двухатомной молекуле хлора. СО хлора понижается от 0 до  $-1$ , а СО меди повышается от 0 до  $+2$ . Хлор восстанавливается и выступает в роли окислителя. Медь окисляется и является восстановителем.

3. Окисление хлорида железа (II) в водном растворе хлора:



Двухзарядный ион железа отдает один электрон атому хлора. При этом СО повышается от  $+2$  до  $+3$ , СО хлора понижается от 0 до  $-1$ . Хлорид железа (II) окисляется, превращаясь в хлорид железа (III), и является восстановителем. Хлор при этом восстанавливается и выступает в роли окислителя.

**Изменение окислительно-восстановительных свойств элементов в зависимости от строения их атомов.** Способность химических элементов присоединять или отдавать электроны связана со строением атомов и положением их в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

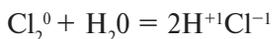
Атомы металлов в химических реакциях способны лишь отдавать электроны и быть восстановителями. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы. Атомы неметаллов (за исключением фтора) в зависимости от свойств партнеров, с которыми они взаимодействуют, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Например:



Однако у химически активных неметаллов проявляются преимущественно окислительные свойства. Их часто используют на практике в качестве окислителей (кислород,  $\text{Cl}_2$ ).

Атомы водорода в зависимости от свойств партнера могут проявлять как окислительные, так восстановительные свойства. Например, в реакции



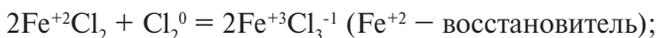
водород восстановитель, так как в молекуле  $\text{HCl}$  электронная пара сильно смещена в сторону ядра атома хлора. При нагревании натрия в струе водорода образуется гидрид натрия ( $2\text{Na}^0 + \text{H}_2^0 =$

$2\text{Na}^+\text{H}^-$ ). Электронная пара, обуславливающая химическую связь, сильно смещена в сторону водорода. СО водорода в этом соединении равна -1. Таким образом, водород в этой реакции является окислителем. Однако для водорода более характерна тенденция к отдаче электронов. Чаще всего водород используют как восстановитель.

Одноатомные молекулы благородных газов (He, Ne, Ar...) практически не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, что находится в согласии со строением их атомов (внешний энергетический уровень полностью заполнен электронами)<sup>1</sup>.

У ионов металлов и неметаллов в высших степенях окисления восстановительные свойства отсутствуют. Такие частицы в окислительно-восстановительных реакциях могут проявлять только окислительные свойства (присоединять электроны). В связи с этим соединения, в состав которых входят частицы (ионы) в высшей СО, используются в качестве окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т.д.).

Положительные ионы промежуточных СО в зависимости от свойств партнеров могут выступать как в роли восстановителей, так и в роли окислителей:



Ион железа в высшей СО обладает только окислительными свойствами. Так, феррат калия  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  — один из наиболее сильных окислителей.

Вещества, в состав которых входят ионы неметаллов (например,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ), за счет последних могут выступать только в роли восстановителей.

В пределах каждого периода с возрастанием порядкового номера элемента восстановительная способность его атомов понижается, а окислительная способность — повышается.

Так, во II периоде литий — только восстановитель, а фтор — только окислитель. Это результат постепенного заполнения элект-

---

<sup>1</sup> *Albert Cotton Robert A., Geoffrey «BASIC INORGANIC CHEMISTRY» JOHN WILEY & SONS, INC. New York London Sydney Toronto 2000.*

ронами внешнего электронного уровня (у атома лития – 1 электрон, у атома фтора – 7 электронов из 8 возможных на данном уровне).

В пределах каждой главной подгруппы с возрастанием порядкового номера элемента восстановительная способность их атомов возрастает, а окислительная способность постепенно убывает. Так, в главной подгруппе IV группы кислород – сильный окислитель, а теллур – очень слабый окислитель, в некоторых реакциях он выступает даже как восстановитель. Аналогичное явление наблюдается также и в отношении их химических соединений. Эти закономерности обусловлены повышением величины радиусов атомов элементов.

## 11.2. Важнейшие окислители и восстановители классификация

**Важнейшие окислители и восстановители.** К числу сильных окислителей, широко используемых на практике, относятся галогены ( $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), оксид марганца  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ , перманганат калия  $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ , манганат калия  $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$ , оксид хрома (хромовый ангидрид)  $\text{Cr}^{+6}\text{O}_3$ , хромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$ , бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$ , азотная кислота  $\text{HN}^{+5}\text{O}_3$  и ее соли, кислород  $\text{O}_2$ , озон  $\text{O}_3$ , перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , концентрированная серная кислота  $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ , оксид меди (II)  $\text{Cu}^{+2}\text{O}$ , оксид серебра  $\text{Ag}_2^{+1}\text{O}$ , оксид свинца  $\text{Pb}^{+4}\text{O}_2$ , гипохлориты (например,  $\text{NaCl}^{-1}\text{O}$ ) и другие соединения.

Щелочные и щелочноземельные металлы являются сильными восстановителями. К числу других восстановителей относятся: водород, углерод, оксид углерода  $\text{C}^{+2}\text{O}$ , сероводород  $\text{H}_2\text{S}^{-2}$ , оксид серы  $\text{S}^{+4}\text{O}_2$ , сернистая кислота  $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$  и ее соли, галогенводороды (кроме  $\text{HF}$ ), хлорид олова (II)  $\text{Sn}^{+2}\text{Cl}_2$ , сульфат железа (II)  $\text{Fe}^{+2}\text{SO}_4$ .

## 11.3. Общие понятия. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Методика составления окислительно-восстановительных реакций на основе электронного баланса. С точки зрения электронной теории окислительно-восстановительными реакциями

называются такие реакции, при протекании которых происходит переход электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим.

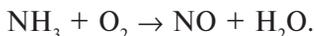
Поскольку электроны в окислительно-восстановительных реакциях переходят только от восстановителя к окислителю, а молекулы исходных веществ и продуктов реакции электронейтральны, то число электронов, отданных восстановителем всегда равно числу электронов, принятых окислителем. Это положение называется принципом электронного баланса и лежит в основе нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Согласно этому принципу число молекул окислителя и число молекул восстановителя в уравнении окислительно-восстановительных реакций должны быть такими, чтобы количество принимаемых и отдаваемых электронов было одинаковым.

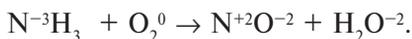
Рассмотрим применение принципа электронного баланса при нахождении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций на конкретных примерах.

При каталитическом окислении аммиака  $\text{NH}_3$  кислородом  $\text{O}_2$  образуется оксид азота  $\text{NO}$  и вода  $\text{H}_2\text{O}$ .

Запишем схему процесса с помощью формулы:



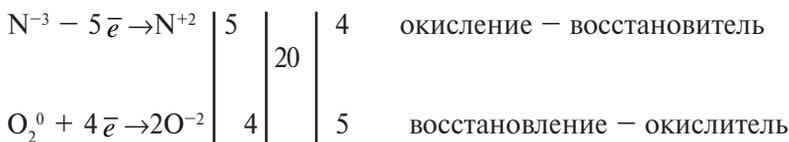
Над символами элементов, изменяющих в процессе реакции  $\text{CO}$ , подпишем их значения:



Из изменения величины  $\text{CO}$  видно, что азот в молекуле аммиака окислился, а молекула кислорода — восстановилась, то есть аммиак является восстановителем, а кислород — окислителем. Из этой схемы также вытекает, что атом азота, изменяя  $\text{CO}$  от  $-3$  до  $+2$ , отдает кислороду пять электронов.

Поскольку водород  $\text{CO}$  не меняет, то молекула аммиака будет отдавать всего 5 электронов. Атом кислорода принимает 2 электрона ( $\text{CO}$  меняется от 0 до  $-2$ ), следовательно, молекула кислорода будет принимать 4 электрона.

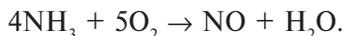
Запишем указанные процессы в виде схемы:



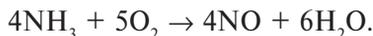
Согласно принципу электронного баланса количества молекул окислителя и восстановителя нужно взять такими, чтобы числа принимаемых и отдаваемых электронов были равными.

Для этого находится общее кратное, а затем делится на число отдаваемых или приобретаемых электронов; полученные коэффициенты ставятся соответственно перед молекулой восстановителя и окислителя.

Из этой схемы видно, что 4 молекулы  $\text{NH}_3$  отдают 20 электронов, которые принимаются 5 молекулами  $\text{O}_2$ . Коэффициенты электронного баланса называются основными коэффициентами. Они никаким изменениям не подлежат:



Все остальное уравнивается в соответствии с их величиной:



При окислении сульфида мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$  азотной кислотой  $\text{HNO}_3$  образуются мышьяковистая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и оксид азота  $\text{NO}$ .

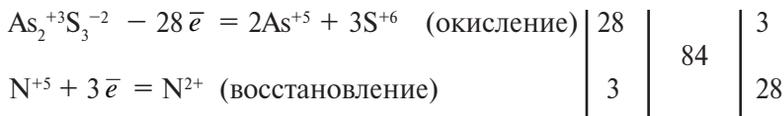
Составим схему реакции, указывая СО над символами тех элементов, у которых в процессе реакции они изменяются:



Подсчитаем количество электронов, отдаваемых молекулой восстановителя и принимаемых молекулой окислителя. Мышьяк изменяет СО от +3 до +5, отдавая 2 электрона. Два атома в молекуле мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$  отдадут 4 электрона. Сера меняет СО от -2 до +6, отдавая 8 электронов. Три атома серы этой молекулы отдают 24 электрона.

Всего одна молекула  $\text{As}_2\text{S}_3$  отдает 28 электронов. Принимает электроны азот в  $\text{HNO}_3$ , изменяя СО от +5 до +2.

Следовательно, каждая молекула  $\text{HNO}_3$  принимает 3 электрона. Запишем это в виде схемы:

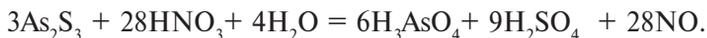


Очевидно, что для соблюдения электронного баланса надо взять 3 молекулы  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $3 \cdot 28 = 84$ ) и 28 молекул  $\text{HNO}_3$  ( $3 \cdot 28 = 84$ ), все остальные коэффициенты уравниваются в соответствии с этими основными коэффициентами:

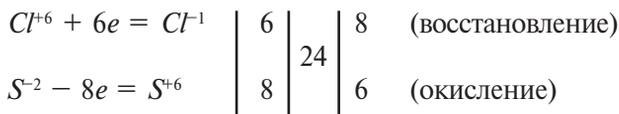
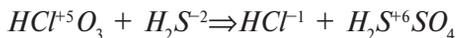


Подсчет атомов водорода показывает, что в левой части их 28, а в правой — 36. Кислорода в правой части 84 атома, в правой — 88. Если водород или кислород не входят в уравнение реакции в виде простых веществ, то они уравниваются добавлением нужного количества молекул воды в ту часть уравнения, где их недостает. Поэтому подсчет атомов кислорода или водорода проводят в последнюю очередь, причем уравнивание водорода добавлением молекул воды приводит к автоматическому уравниванию кислорода и наоборот. Если водород или кислород входят в уравнение реакции в виде простых веществ, то их необходимо уравнивать независимо друг от друга.

Окончательно рассматриваемое уравнение реакции будет иметь вид:



Если числа электронов, отдаваемых молекулой восстановителя и принимаемых молекулой окислителя, имеют общий делитель, то на него можно сократить основные коэффициенты, например:

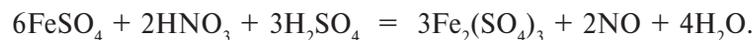
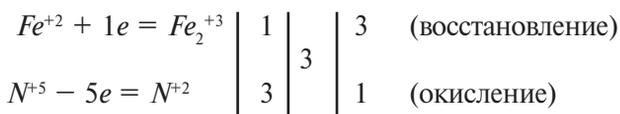


Наибольший общий делитель равен 24. Коэффициенты в уравнении будут



Электронный баланс в данном случае  $4 \cdot 6e = 3 \cdot 8e$ .

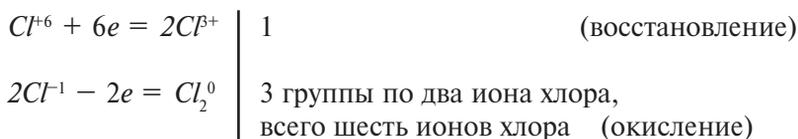
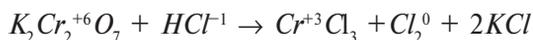
4. Если число участвующих в реакции атомов нечетное, а в результате ее должно получиться четное число атомов хотя бы одного из изменяющихся степень окисления элементов, то основные коэффициенты удваиваются:



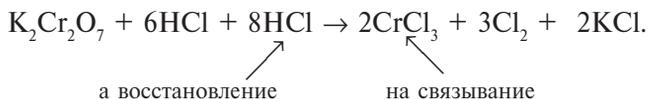
В рассмотренном примере в протекании окислительно-восстановительной реакции принимает участие серная кислота. Она необходима для связывания образовавшегося трехвалентного железа. Нужное количество молекул  $H_2SO_4$  определяется после расстановки коэффициентов перед продуктами реакции в соответствии с основными коэффициентами в левой части уравнения. Водород или кислород уравниваются в последнюю очередь добавлением молекул воды.

5. Окислитель или восстановитель, кроме основной окислительно-восстановительной реакции, расходуется также на связывание образующихся продуктов реакции.

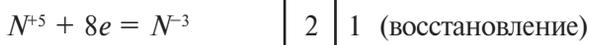
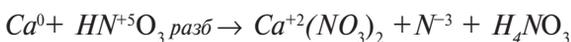
Например:



На связывание продуктов реакции в соответствии с основными коэффициентами необходимо 8 молекул  $HCl$ , которые не окисляются (на образование 2 молекул  $CrCl_3$  и 2 молекул  $KCl$ ). Таким образом:



Уравниваем водород или кислород, добавив в правую часть уравнения 7 молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$ , и получим окончательно:



Основные коэффициенты 4 и 1:



На связывание продуктов реакции требуется в соответствии с основными коэффициентами 9 молекул  $\text{HNO}_3$ :



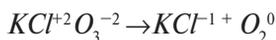
↙

на окисление

↘

на связывание

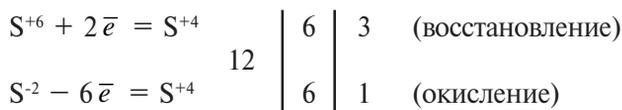
7. Оба элемента – и отдающий и принимающий электроны – находятся в одной молекуле. Для нахождения основных коэффициентов подобные процессы рассматривают как бы идущими справа налево:



Основные коэффициенты 2 и 3 ставятся в правой части уравнения, левая часть уравнивается по правой части:



8. Один и тот же элемент окисляется и восстанавливается. Такие реакции называются реакциями диспропорционирования. В этом случае, так же как и в предыдущем, электронный баланс составляется справа налево:



Рассмотренный способ подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях не является единственным. Существуют и другие способы. Однако во всех случаях главным остается нахождение основных коэффициентов электронного баланса.

#### 11.4. Решение типовых задач

##### *Пример 1*

1. Какие из указанных ниже соединений могут проявлять только окислительные свойства?



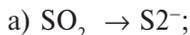
*Решение.*

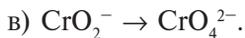
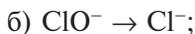
Из предложенных соединений только окислительными свойствами обладает  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , так как Cr в данном соединении проявляет высшую степень окисления + 6 и, следовательно, может только принимать электроны. В соединениях  $\text{CrSO}_4$ ;  $\text{NaCrO}_2$  хром проявляет промежуточные степени окисления +2 и +3 соответственно и может выполнять как функцию окислителя, так и функцию восстановителя.

*Ответ:*  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

##### *Пример 2*

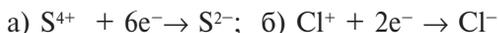
2. Укажите, какие из приведенных процессов являются процессами окисления:





*Решение.*

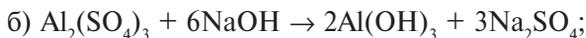
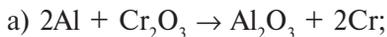
Процессом окисления называется отдача атомом электронов, сопровождающаяся повышением его степени окисления. В данном случае таким процессом будет процесс :  $\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ . В этом превращении у хрома степень окисления меняется следующим образом:  $\text{Cr}^{3+} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ , а в других случаях:



*Ответ: в)*

**Пример 3**

3. Укажите, какие из реакций являются окислительно-восстановительными:



*Решение.*

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, в результате которых изменяется степень окисления одного или нескольких участвующих в реакции элементов.

В случае а) меняется степень окисления у двух элементов Al и Cr, в случаях б) и в) элементы, участвующие в реакциях, не меняют свою степень окисления.

*Ответ: а).*

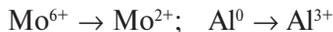
**Пример 4**

4. Уравняйте методом электронного баланса уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите количество молекул окислителя:



*Решение.*

В данном процессе степень окисления меняют два элемента: Mo и Al:



Записываем для этих элементов уравнения электронного баланса и подбором коэффициентов уравниваем число отданных и принятых электронов (коэффициенты записываются справа от уравнений за вертикальной чертой):



Из уравнений электронного баланса переносим коэффициенты в уравнение окислительно-восстановительной реакции:



затем выравниваем число остальных атомов, кроме водорода и кислорода:



выравниваем число атомов водорода:



проверяем уравнение по кислороду (в левой и правой части уравнения число атомов кислорода должно быть одинаково).

Окислителем в данной реакции является  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

*Ответ: 3.*

**Пример 5**

5. Уравняйте методом электронного баланса уравнение окислительно-восстановительной реакции и укажите количество электронов, участвующих в восстановительном процессе:

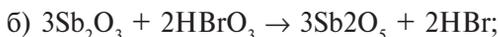


*Решение:*

*Ответ: 4.*

**Пример 6**

6. Укажите, какие из приведенных реакций относятся к реакциям диспропорционирования:





*Решение.*

В реакциях диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления) функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же элемент в составе одного и того же соединения. В случае в)  $\text{Ti}^{3+}$  выступает одновременно в роли окислителя, восстанавливаясь до степени окисления +2 ( $\text{TiCl}_2$ ), и в роли восстановителя, окисляясь до степени окисления +4 ( $\text{TiCl}_4$ ).

**Ответ: в).**

**Ключевые слова.**

*Степень окисления, окисление, восстановление, окислительно-восстановительные реакции, окислитель, восстановитель, окислительно-восстановительные уравнения, отдача электронов, принятия электронов.*

**Контрольные вопросы:**

1. Что такое окисление и восстановление с точки зрения электронной теории?
2. Что такое окислитель и что такое восстановитель?
3. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций:
4. В чем отличие обменных реакций от окислительно-восстановительных?
5. Чем объяснить изменение степени окисления элемента в окислительно-восстановительной реакции?
6. Почему окисление и восстановление должны протекать обязательно в единстве?
7. Как изменяются к периоду слева направо окислительные и восстановительные свойства элементов III периода?
8. Может ли в какой-либо реакции проявлять свойства восстановителя: э) атом фтора; б) ион фтора; в) атом натрия; г) ион натрия? Почему?
9. Чем, окислителем или восстановителем, является фосфор при взаимодействии его с: а) хлором; б) магнием?
10. Может ли в какой-либо проявлять свойства окислителя: а) атом кислорода; б) ион кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Почему?

## 12. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

---

### 12.1. Электродные потенциалы и механизм их возникновения

В окислительно-восстановительных реакциях происходит переход электронов от одних атомов или ионов к другим. При этом энергия химической реакции превращается в тепловую.

Аналогичные окислительно-восстановительные процессы протекают в приборах, называемых гальваническими элементами.

В этом случае химическая энергия превращается в электрическую<sup>1</sup>.

В гальванических элементах реакции окисления и восстановления протекают при отсутствии непосредственного контакта между реагирующими веществами, и переход электронов осуществляется с помощью металлического проводника, соединяющего окислитель и восстановитель.

Если металлическую пластинку погрузить в воду или раствор ее соли, то за счет разрушения кристаллической решетки небольшая часть иона металла будет переходить в воду или в раствор. В результате этого металл приобретает некоторый отрицательный заряд, а прилежащий к нему слой воды или раствора заряжается положительно за счет катионов, удерживаемых отрицательным зарядом металла.

На границе раздела металл – вода или металл – раствор образуется двойной электрический слой. Возникший потенциал препятствует дальнейшему переходу ионов металла в воду или в раствор. В случае, когда металл помещен в раствор собственной соли переходу ионов металла в раствор будут противодействовать уже имеющиеся в растворе такие же ионы, в результате которого ионы металла из раствора будут вновь входить в состав кристаллической решетки металла.

---

<sup>1</sup> *Shriver and Atkins' //«Inorganic Chemistry», Fifth Edition© 2014 ISBN 978-1-42-921820-7 P-851. Published in Great Britain by Oxford University Press*

Если в системе, состоящей из металла, опущенного в раствор своей соли, преобладает процесс перехода ионов металла в раствор, то металл приобретает отрицательный заряд, если же преобладает обратный процесс, то есть процесс осаждения катионов на металле, то металл приобретает положительный заряд.

В каждом случае между поверхностью металла и прилежащим слоем воды или раствора возникает разность потенциалов. Эту разность электрических потенциалов, или скачок потенциала на границе металл – раствор называют электродным потенциалом.

Возникшие потенциалы ограничивают процесс дальнейшего перехода ионов с металла или на металл. На основании этого для каждого металла и определенной концентрации его соли вычислены значения электродного потенциала.

В табл. 1. приведены стандартные (нормальные) электродные потенциалы некоторых металлов.

Металлы, расположенные в ряду водорода заряжаются отрицательно, а ниже водорода – положительно.

Таблица 9

Значения стандартных электродных потенциалов металлов при 25°С

Электрод (металл/ ион)	$E^0$ , в	Электрод (металл/ ион)	$E^0$ , в
Li/Li +	-3.02	Pb /Pb <sup>2+</sup>	-0.126
K/K +	-2.92	H <sub>2</sub> /H +	±0.000
Na/Na+	-2.713	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+ 0.34
Al/Al <sup>3+</sup>	-1.66	Ag/Ag +	+0.80
Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1.05	Hg/Hg +	+0.799
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.763	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0.854
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.441	Pt/Pt <sup>2+</sup>	+1.20
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.23	Au/Au +	+1.70

Потенциал, возникший на металлической пластинке, погруженной в раствор соли этого же металла с активностью ионов данного металла 1 г-ион/л, при сравнении с потенциалом водородного электрода, потенциал которого принято считать равным 0 называют нормальным электродным потенциалом.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации или точнее активности ионов металла в растворе и от температуры.

При погружении различных металлов в поду величины возникающих потенциалов различны.

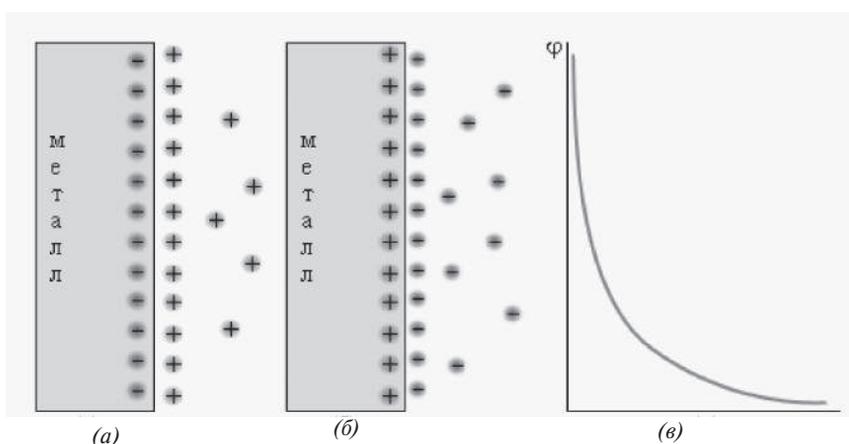


Рис. 18. Схема двойного электрического слоя (а) и (б); распределение заряда в объеме электролита (в)

Чем активнее металл, тем больше ионов переходит в окружающую водную среду, следовательно, тем больше величина отрицательного заряда, возникающего на металлической пластинке. Однако во всех случаях при установившемся равновесии концентрация ионов металла в растворе мала.

Смещение равновесия вправо может быть достигнуто отводом электронов с металла.

Такие условия создаются в гальванических элементах. Цинк и медь, погруженные соответственно в растворы солей  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$  называются электродами гальванического элемента.

## 12.2. Гальванические элементы

Устройство, состоящее из двух электродов, опущенных в раствор соли, в котором химическая энергия превращается в электрическую и обратно называется гальваническим элементом.

Гальванические элементы могут состоять из:

Из двух электродов, отличающихся по значению электродного потенциала-  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$  (-0,762) и  $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$ (+0,34)

Из двух различных электродов, имеющих одинаковое значение электродного потенциала  $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$ (+0,34) и  $\text{Au} \mid \text{Au}^{+}$  (+1,70)

Из двух одинаковых электродов, опущенных в раствор соли разной концентрации.

Последний называют концентрационным гальваническим элементом.

Электрод, опущенный в раствор с большей концентрацией соли, будет положительным по отношению к электроду, помещенному в раствор с меньшей концентрацией. Заряды электродов могут быть и одинаковыми по знаку, но в силу разности концентраций соли величина их будет неодинакова, что и требуется для возникновения электродвижущей силы (э.д.с).

В первых двух случаях для возникновения электродвижущей силы (э.д.с.) имеет значение только абсолютная величина разности потенциалов двух электродов, а не знаки их зарядов. Элемент Якоби – Даниэля состоит из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы соответствующих солей.

Так как цинк в ряду стандартных электродных потенциалов расположен до водорода, а медь после водорода, то цинковый электрод заряжается отрицательно, а медный электрод – положительно.

Растворы соединены стеклянной трубочкой, заполненной агар-агаром, содержащим  $\text{KCl}$ . При замыкании внешней цепи электроны с цинка переходят на медный электрод и присоединяются к осаждающим на нем ионам меди. Цинковый электрод постепенно будет растворяться, а медный электрод наоборот, выделяться из раствора на электроде.

Образующийся избыток ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в левой части элемента диффундирует через трубочку, заполненную агар-агаром, содержащим  $\text{KCl}$ , в правую часть, а  $\text{SO}_4^{2-}$  – в левую, взаимно нейтрализуясь.

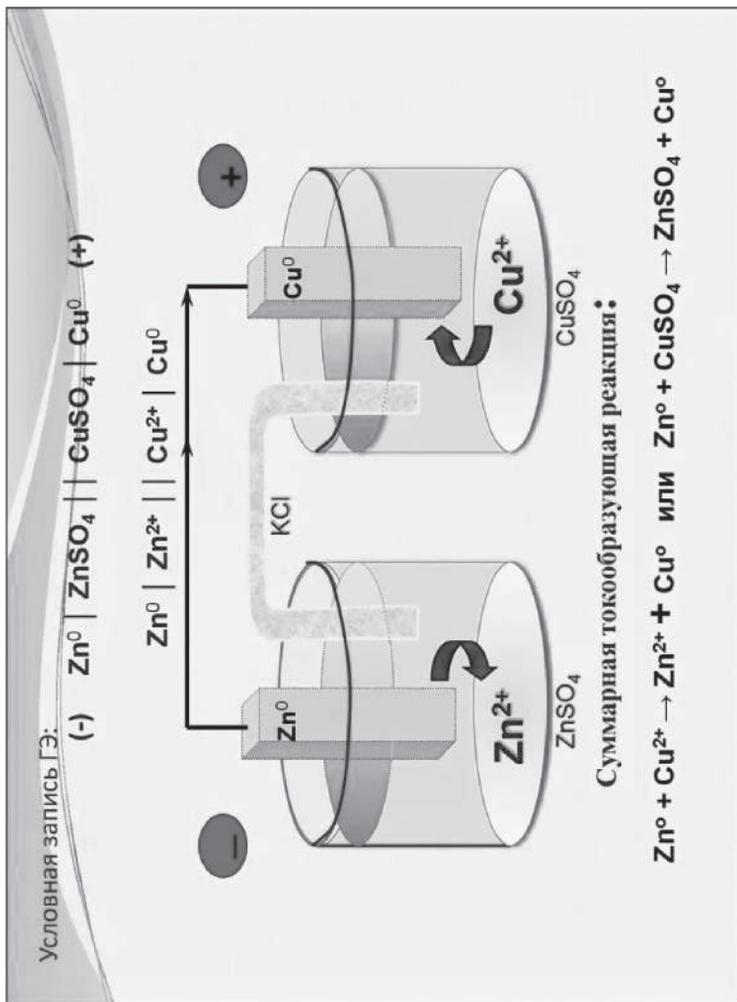


Рис 19. Схема гальванического элемента

Источником электрической энергии в элементе служит химическая реакция вытеснения меди цинком:

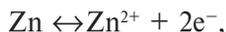


### 12.3. Принцип действия и электродвижущие силы гальванического элемента

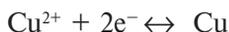
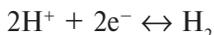
Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов (окислительно-восстановительных систем), соединенных между собой металлическим проводником и солевым мостиком. На каждом полуэлементе (часто называемом электродом) происходит полуреакция (электродный процесс).

*Процесс окисления* (отдача электронов) осуществляется *на аноде* (отрицательный полюс), а восстановления (прием электронов) — *на катоде* (положительный полюс).

Например, в представленном гальваническом элементе анодом является цинковый электрод:

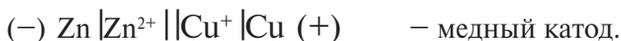
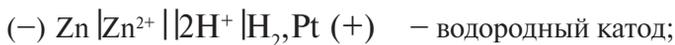


а катодом — водородный или медный электрод:



Электроны от анода по внешней цепи протекают к катоду.

Соответствующая схема такого гальванического элемента записывается следующим образом:



На схеме одна вертикальная линия изображает границу раздела фаз (электрод-раствор), а две вертикальные линии — границу между растворами (на практике она обычно обеспечивается с помощью солевого мостика — U-образной трубки с раствором электролита, необходимого для замыкания цепи между двумя электродами).

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов (э.д.с) двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой.

Э.д.с ( $\Delta E$ ) любого гальванического элемента определяется общей формулой:

$$\Delta E = E_k - E_a,$$

где  $E_k$  и  $E_a$  – электродный потенциал соответственно на катоде и на аноде.

Так как  $\Delta E$  может иметь только *положительное значение*, то  $E_k > E_a$ , т.е. *катодом является электрод с более высоким электродным потенциалом*.

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух пластин или стержней, изготовленных из различных металлов и погруженных в раствор электролита. Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление протекает на одном металле, а восстановление – на другом.

На основании опытных данных по свойствам одних металлов вытесняет другие из растворов их солей (например, железо вытесняет медь), а также водород из воды и кислот был составлен так называемый электрохимический ряд напряжений металлов.

Выделяя из этого ряда окислительно-восстановительные системы типа  $Mep^+/Me$  и располагая их в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический *ряд напряжений металлов*:

*Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.*

Электрохимический ряд напряжений характеризует свойства металлов в водных растворах:

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

*металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, т.е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснить его из разбавленных растворов кислот;*

каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

При условиях, отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме  $Ox + ne^- = Red$ , определяется по уравнению Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(Red)}{C(Ox)}$$

где:

$E_{Ox/Red}$  и  $E_{Ox/Red}^0$  — соответственно электродный и стандартный потенциалы системы;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

F — постоянная Фарадея;

n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Количественной характеристикой электрохимической (или окислительно-восстановительной) активности металлов являются их стандартные электродные потенциалы, определяемые как ЭДС гальванического элемента, один из электродов которого — исследуемый металл, погруженный в раствор его соли определенной концентрации, а другой электрод водородный, потенциал которого принят за ноль.

Величина стандартного электродного потенциала и определяет место металла в электрохимическом ряду. Свободные металлы, стоящие ближе к началу ряда, обладают более сильными свойствами, у металлов к концу ряда они ослабевают. Окислительные свойства ионов металлов усиливаются от начала к концу ряда.

Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода, могут вытеснить его из кислот, а всякий металл, стоящий ближе к началу ряда, может вытеснять (восстанавливать) последующие из растворов их солей.

Зная стандартные электродные потенциалы металлов, можно вычислить электродвижущую силу (Э.Д.С.) гальванического элемента.

Для этого надо из потенциала электрода, имеющего большую алгебраическую величину, вычесть потенциал электрода, алгебраическая величина которого меньше.

Например, вычисляя э.д.с. медно-цинкового гальванического элемента, надо из стандартно электродного потенциала меди вычесть стандартный электродный потенциал цинка

$$E^0_{Zn} / E^0_{Zn^{2+}} = -0,76 \text{ в:}$$

$$\text{Э.Д.С.} = E_{Cu^0/Cu^{2+}} - E_{Zn^0/Zn^{2+}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ в.}$$

Чем больше отличаются металлы по величине электродного потенциала, тем больше э.д.с. гальванического элемента, построенного из этих металлов.

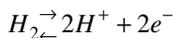
Гальванические элементы принято изображать в виде схем. Например, схема медно-цинкового элемента



Гальванические элементы как источники электрического тока нашли широкое применение в технике. Первый гальванический элемент был создан в 1799 г. итальянским физиком А. Вольта. Элемент Вольта состоял из цинкового и медного электродов, погруженных в разбавленный раствор серной кислоты, работает крайне непродолжительное время. Объясняется это тем, что потенциал катода уменьшается, следовательно уменьшается и разность потенциалов гальванического элемента.

#### 12.4. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы металлов

Водородный электрод – платиновая пластинка, электролитически покрытая платиновой чернью, погружённая в раствор кислоты с определённой концентрацией ионов водорода  $H^+$  и омываемая током газообразного водорода. Потенциал В. э. возникает за счёт обратимо протекающей реакции



Между водородом, адсорбированным платиновой чернью, и ионами водорода в растворе устанавливается равновесие. Потенциал электрода  $E$  определяется уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}} = E^\circ + 0,0001984T \lg \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}},$$

Где:

$T$  – абсолютная температура (К);

$a_{H^+}$  – активная концентрация ионов водорода ( $\varepsilon$ -ион/л);

$p$  – давление водорода [ $\text{кгс/см}^2$  (атм)];

$E^\circ$  – нормальный (или стандартный) потенциал.

В. э. при  $p = 1 \text{ кгс/см}^2$  (1 атм) и  $a_{H^+} = 1$ . При любой заданной температуре  $E^\circ$  условно принято считать равным нулю. От потенциала стандартного В. э. отсчитывают потенциалы всех других электродов (так называемая водородная шкала потенциалов). При работе с В. э. необходима тщательная очистка водорода от примесей. Особенно опасны соединения серы и мышьяка, а также кислород, реагирующий с водородом на поверхности платины с образованием воды, что приводит к нарушению равновесия



Изменение потенциалов электродов при работе гальванических элементов называется гальванической поляризацией. Уменьшение поляризации гальванического элемента называют деполяризацией, а вещества применяемые для этой цели – деполяризаторами. В качестве деполяризаторов используют ионы  $MnO_2$ ,  $O_2$ ,  $K_2MnO_7$ , ионы  $Cu^{2+}$  и другие окислители.

### 13. Электролиз

Под электролизом понимают окислительно – восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор электролита или через электролит, находящийся в расплавленном состоянии.

Этот процесс сопровождается превращением электрической энергии в химическую.

Рассматривая ряд напряжений металлов, мы установили, что чем меньше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала металла тем слабее окислительная способность его ионов т.е. способность присоединять электроны и превращаются в нейтральные атомы.

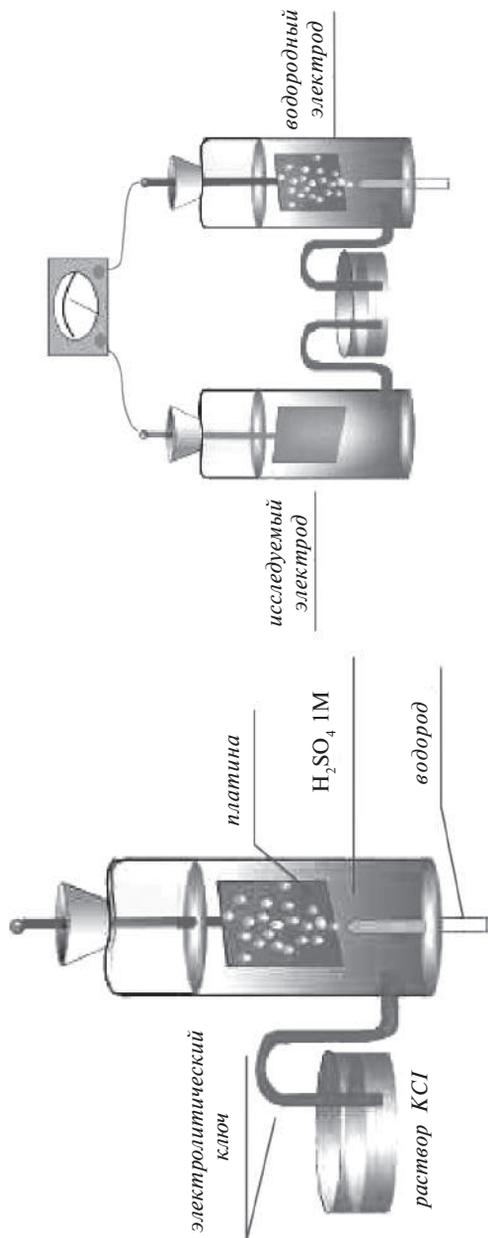


Рис.20. Водородный электрод

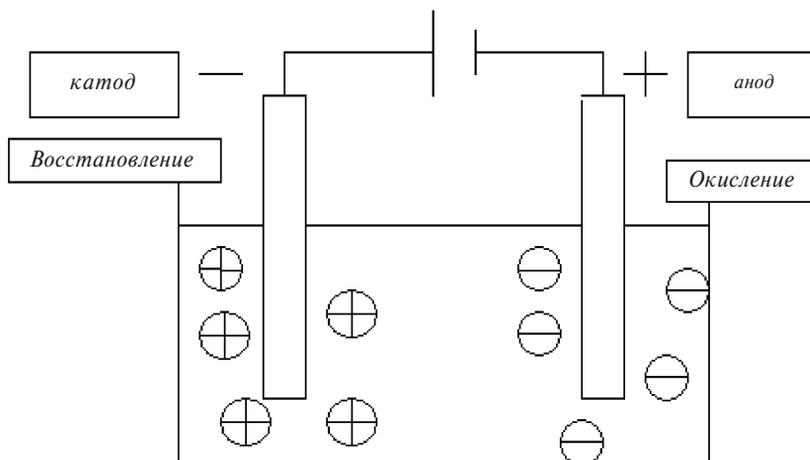


Рис. 21. Устройство электролизера

Потенциал водорода при  $[H^+]$  равен:  $10^{-7}$ г. ион/л.

$$E = E^0 = \frac{0,058}{n} \lg 7 = 0 + 0,058(-7) = -0,41b.$$

Процессы происходящие на аноде, зависят как от электролита, так и от вещества, из которого сделан анод.

Различают 2 вида анодов – растворимые и нерастворимые. Растворимые аноды – это такие электроды, которые в процессе электролиза разрушаются, т.е. переходят в раствор в виде ионов.

Не растворимые аноды обычно изготавливают из золота, платины или графита.

Нерастворимый анод при электролизе не переходит в раствор в виде ионов; в этом случае на поверхности анода происходит окисление либо ионов кислотных остатков, либо молекул воды. Приборы, которые служат для накопления химической энергии, превращаемой по мере необходимости в электрическую энергию, называются аккумуляторами.

Наибольшее демонстрации электролиза растворов. В принципе любой гальванический элемент может служить аккумулятором.

Превратив с помощью электролиза электрическую энергию в химическую, получить эту энергию обратно, если использовать прибор в качестве гальванического элемента.

Практическое применение имеют следующие типы аккумуляторов: кислотные (свинцовые) и щелочные (железно-никелевые), (кадмиево-никелевые, серебрено-цинковые).

Проведенная большая экспериментальная работа позволила установить ряд стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем.

Среди этих систем выделяется ряд электродных потенциалов вида. Этот ряд называется *рядом стандартных электродных потенциалов (или электрохимическим рядом напряжений) металлов*. Впервые построил такой ряд российский химик Н.Н. Бекетов.

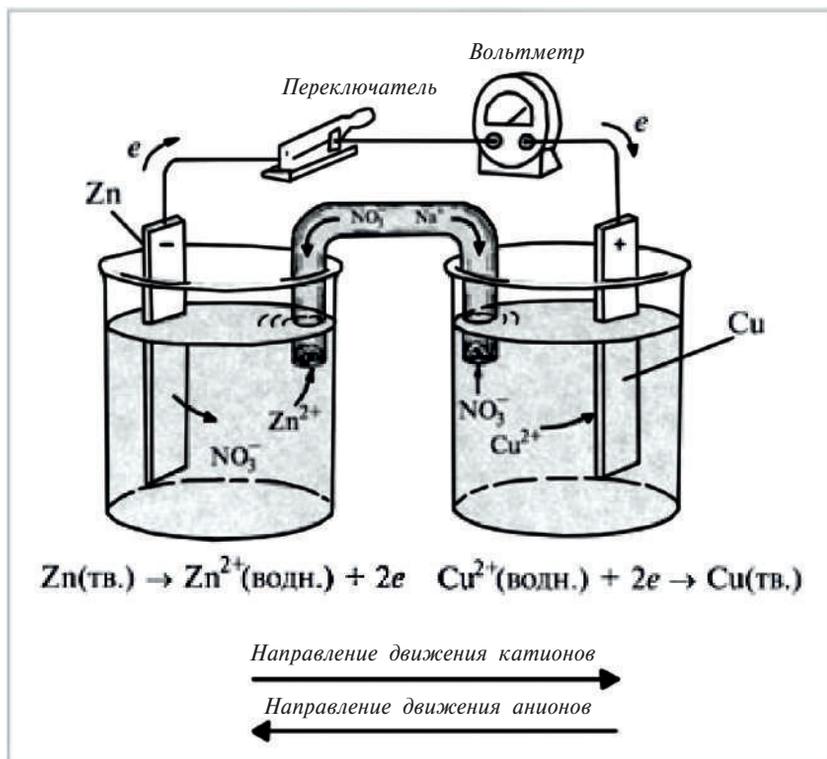


Рис. 22. Прибор предназначен для элемента

Ряд напряжений металлов  
(стандартные электродные потенциалы)

№	Металл E°, В	№	Металл E°, В
1	Li <sup>+</sup> /Li – 3,045	20	Zn <sup>2+</sup> /Zn – 0,763
2	Rb <sup>+</sup> /Rb – 2,925	21	Ga <sup>3+</sup> /Ga – 0,560
3	K <sup>+</sup> /K – 2,924	22	Fe <sup>2+</sup> /Fe – 0,441
4	Cs <sup>+</sup> /Cs – 2,923	23	Cd <sup>2+</sup> /Cd – 0,404
5	Ra <sup>2+</sup> /Ra – 2,916	24	Co <sup>2+</sup> /Co – 0,277
6	Ba <sup>2+</sup> /Ba – 2,905	25	Ni <sup>2+</sup> /Ni – 0,234
7	Sr <sup>2+</sup> /Sr – 2,888	26	Sn <sup>2+</sup> /Sn – 0,141
8	Ca <sup>2+</sup> /Ca – 2,864	27	Pb <sup>2+</sup> /Pb – 0,126
9	Na <sup>+</sup> /Na – 2,771	28	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> 0,000
10	Ac <sup>3+</sup> /Ac – 2,600	29	Sb <sup>3+</sup> /Sb + 0,240
11	La <sup>3+</sup> /La – 2,522	30	Re <sup>+</sup> /Re + 0,300
12	Y <sup>3+</sup> /Y – 2,372	31	Bi <sup>3+</sup> /Bi + 0,317
13	Mg <sup>2+</sup> /Mg – 2,370	32	Cu <sup>2+</sup> /Cu + 0,338
14	Sc <sup>3+</sup> /Sc – 2,077	33	Hg <sup>22+</sup> /Hg + 0,796
15	Be <sup>2+</sup> /Be – 1,847	34	Ag <sup>+</sup> /Ag + 0,799
16	Al <sup>3+</sup> /Al – 1,700	35	Rh <sup>3+</sup> /Rh + 0,800
17	Ti <sup>3+</sup> /Ti – 1,208	36	Pd <sup>2+</sup> /Pd + 0,915
18	Mn <sup>2+</sup> /Mn – 1,192	37	Pt <sup>2+</sup> /Pt + 0,963
19	Cr <sup>2+</sup> /Cr – 0,852	38	Au <sup>+</sup> / Au + 1,691

Анализ этого ряда показывает, что:

1. При перемещении сверху вниз возрастает окислительная способность катионов  $Me^+$ , а при движении снизу вверх возрастает восстановительная способность металлов.

2. Водород из кислот могут выделять металлы, стоящие выше него, но чистую воду с выделением водорода могут разлагать только металлы, более активные, чем железо.

3. Если металл не взаимодействует с водой, он вытесняет все металлы, стоящие ниже него в ряду напряжений.

Приборы, которые служат для накопления химической энергии, превращаемой по мере необходимости в электрическую энергию, называются аккумуляторами. В принципе любой гальванический элемент может служить аккумулятором. Превратив с помощью электролиза электрическую энергию в химическую, получить эту энергию обратно, если использовать прибор в качестве гальванического элемента.

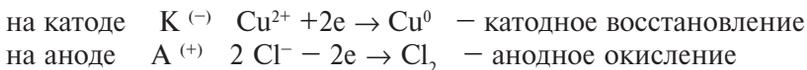
Наибольшее практическое применение имеют следующие типы аккумуляторов: кислотные (свинцовые) и щелочные (железно-никелевые, кадмиево-никелевые, серебро-цинковые).

### 13.1. Электролиз расплавов и растворов электролитов

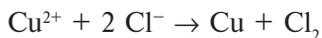
*Химическая реакция, протекающая под действием электрического тока, называется электролизом.*

Если постоянный электрический ток пропускать через систему, состоящую из двух проводников первого рода (металлы) и проводника второго рода (раствор или расплав электролита, в который они опущены), то на границе их раздела возникают электрохимические процессы, составляющие сущность электролиза.

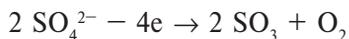
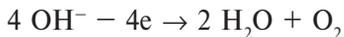
Так, при электролизе расплава хлорида меди (II) электродные могут быть выражены полуреакциями:



Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных полуреакций, и для хлорида меди она выразится уравнением:



При электролизе щелочей и солей оксокислот на аноде выделяется кислород:



В водных растворах кроме ионов самого электролита находятся также молекулы воды и ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , способные участвовать в электродных процессах. В этом случае при электролизе возможны конкурирующие реакции.

Критерием, определяющим преимущество того или иного электродного процесса, служит величина его электродного потенциала. Чем выше потенциал, тем легче (при меньшей отрицательной поляризации электрода) происходит восстановление на катоде и труднее (при большей положительной поляризации электрода) осуществляется окисление на аноде.

Минимальный потенциал, при котором процесс электролиза становится возможным, называется потенциалом (напряжением) разложения или выделения. Его находят вычитанием электродного потенциала катиона из соответствующего значения электродного потенциала аниона.

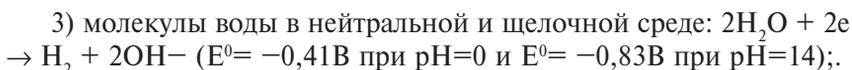
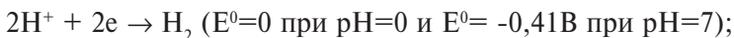
Например, потенциал разложения хлорида цинка равен:

$$E_{(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-)}^0 - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 = 1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ В.}$$

Эта разность потенциалов, или Э.Д.С. внутреннего гальванического элемента, возникающего в результате выделения на электродах продуктов электролиза, имеет направление, противоположное внешней ЭДС, которая служит источником тока. Поэтому электролиз возможен при условии компенсации внутренней ЭДС внешним напряжением. Часто реально необходимый потенциал разложения электролита оказывается больше теоретической величины. Эта разность называется перенапряжением.

При электролизе водного раствора на катоде могут восстанавливаться:

1) Ионы металлов, например  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2) ионы водорода в кислой среде:

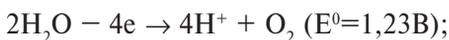


Из этих значений электродных потенциалов следует, что при электролизе растворов солей меди, как и всех металлов, стоящих после водорода в ряду напряжений, на катоде выделяются эти металлы. В нейтральных растворах возможно также выделение и тех металлов, потенциал которых имеет отрицательное значение, но не ниже, чем  $-0,41\text{В}$ .

При электролизе водного раствора на аноде могут окисляться:

1) Анионы электролита;

2) молекулы воды в нейтральной и кислой среде:



3) ионы  $\text{OH}^-$  в щелочной среде:



4) материал анода (например, медь).

Из растворов, содержащих смесь катионов, происходит последовательное выделение металлов в порядке уменьшения величины их электродных потенциалов. Если в растворе находятся ионы металлов, стоящих в начале ряда напряжений примерно до  $\text{Ti}$  ( $E^0 = -1,63 \text{ В}$ ), то на катоде выделяется водород. Металлы, электродные потенциалы которых не сильно отличаются от водородного, выделяются на катоде одновременно с водородом (приблизительно от цинка до олова). В зависимости от условий электролиза массовые соотношения металла и водорода могут быть различными, вплоть до фактического выделения только одного металла. Такая затрудненность выделения водорода называется водородным перенапряжением, это явление играет большую роль во многих электрохимических процессах. Водородное перенапряжение увеличивается с повышением плотности тока  $i$  (сила тока на  $1 \text{ см}^2$  площади электрода), уменьшается с повышением температуры и зависит от материала катода.

Наименьшим оно будет на платине и при небольшой плотности тока практически равно нулю, наибольшим – на ртути и свинце (при  $i = 1\text{А/см}^2$   $1,41$  и  $1,56 \text{ В}$  соответственно).

В результате на свинцовом катоде практически выделяется только свинец, что позволяет проводить его очистку электролизом. На ртутном катоде из нейтральных водных растворов удается восстанавливать даже натрий. Его выделению способствует также образование амальгамы, равновесный потенциал которой значительно менее отрицателен, чем электродный потенциал металлического натрия.

Среди процессов, протекание которых возможно на аноде, в первую очередь осуществляется тот, электродный потенциал которого имеет наиболее низкое значение. Так, окисление анионов кислородсодержащих кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и т.п.) в водном растворе невозможно, т.к. полуреакции окисления воды или ионов  $\text{OH}^-$  с выделением кислорода характеризуются более низкими значениями потенциалов. Окисление галогенид-ионов (кроме  $\text{F}^-$ ) в водном растворе происходит с образованием свободных галогенов.

Из-за кислородного перенапряжения при электролизе водных растворов хлоридов на аноде выделяется не кислород, а хлор, хотя его стандартный электродный потенциал (1,36В) имеет большее значение по сравнению с кислородным  $E^0(\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$ .

### 13.2. Законы электролиза

Количественные характеристики электролиза выражаются двумя законами Фарадея:

1) Масса вещества, выделяющегося на электроде, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электродит.

2) При электролизе различных химических соединений одинаковые количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные их электрохимическим эквивалентам.

Эти два закона можно объединить в одном уравнении:

$$m = \frac{M}{nF} It,$$

где  $m$  – масса выделяющегося вещества, г;

$n$  – количество электронов, переносимых в электродном процессе;

$F$  – число Фарадея ( $F=96485$  Кл/моль)

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с;

$M$  – молярная масса выделяющегося вещества, г/моль.

Величина  $\frac{M}{nF}$  называется электрохимическим эквивалентом

вещества. Если продолжительность электролиза измерять в часах, то число Фарадея должно быть выражено в ампер-часах. В этом случае  $F=26,8$  А·ч/моль.

Вследствие параллельных побочных процессов масса вещества, получаемого при электролизе, оказывается часто меньше той, которая соответствует количеству прошедшего электричества.

Отношение массы вещества, реально выделенного на электроде, к теоретической и умноженное на 100%, называют выходом по току:  $V_T = m_3/m_T \cdot 100\%$ .

### 13.3. Решение типовых задач по теме «Основы электрохимии»

#### *Пример 1*

1. Определите, какой из электродов является катодом в гальваническом элементе, образованном стандартными электродами:

Ag|Ag<sup>+</sup> или Mn|Mn<sup>2+</sup>;

Co|Co<sup>2+</sup> или Na|Na<sup>+</sup>.

*Решение.*

Катодом (т.е. электродом, на котором протекает процесс восстановления) в гальваническом элементе будет электрод, имеющий большее значение стандартного электродного потенциала (см. таблицу 4 приложения).

$E^0_{\text{Ag|Ag}^+} = 0,799$  В;  $E^0_{\text{Mn|Mn}^{2+}} = -1,179$  В.

В данной паре катодом является Ag|Ag<sup>+</sup>.

Схема гальванического элемента:

А (–) Mn|Mn<sup>2+</sup> || Ag<sup>+</sup> |Ag (+) К

$$E^0_{\text{Co|Co}^{2+}} = -0,277 \text{ В}; E^0_{\text{Na|Na}^+} = -2,714 \text{ В}.$$

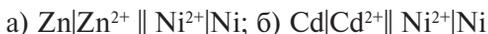
В данной паре катодом является  $\text{Co|Co}^{2+}$ .

Схема гальванического элемента:



### **Пример 2**

2. На основании стандартных электродных потенциалов определите, какой из следующих гальванических элементов имеет наибольшую ЭДС:



*Решение.*

ЭДС гальванического элемента можно рассчитать как разность потенциалов:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}$$

Данные гальванические элементы составлены из стандартных электродов, поэтому:

а)  $\text{ЭДС} = E^0_{\text{Ni|Ni}^{2+}} - E^0_{\text{Zn|Zn}^{2+}} = -0,250 - (-0,763) = 0,513 \text{ В};$

б)  $\text{ЭДС} = E^0_{\text{Ni|Ni}^{2+}} - E^0_{\text{Cd|Cd}^{2+}} = -0,250 - (-0,403) = 0,153 \text{ В};$

в)  $\text{ЭДС} = E^0_{\text{Ni|Ni}^{2+}} - E^0_{\text{Al|Al}^{3+}} = -0,250 - (-1,663) = 1,413 \text{ В};$

г)  $\text{ЭДС} = E^0_{\text{Ni|Ni}^{2+}} - E^0_{\text{Mg|Mg}^{2+}} = -0,250 - (-2,363) = 2,113 \text{ В}.$

В случае г) ЭДС гальванического элемента будет наибольшей.

### **Пример 3**

3. Вычислите электродный потенциал магния погруженного в раствор  $\text{MgSO}_4$  с концентрацией ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , равной 0,01 моль/л.

*Решение:*

Вычисление электродного потенциала металла при любой концентрации его ионов (моль/л) в растворе производится по уравнению Нернста. Для магниевое электрода:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Mg^{2+}] = -2,363 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -2,422 \text{ В.}$$

**Пример 4**

4. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов:  $Ti | Ti^{2+} (0,01 \text{ моль/л}) || Ni^{2+} (1 \text{ моль/л}) | Ni$ .

*Решение:*

ЭДС гальванического элемента можно рассчитать как разность потенциалов:

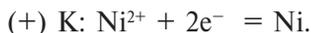
$$\text{ЭДС} = E_K - E_A$$

В данном гальваническом элементе катод —  $Ni^{2+} | Ni$ , а анод —  $Ti | Ti^{2+}$ .

Схема гальванического элемента:



Процессы на электродах:



По уравнению Нернста рассчитываем значение электродного потенциала анода.

$$\begin{aligned} E_{Ti|Ti^{2+}} &= E^0_{Ti|Ti^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg[Ti^{2+}] = \\ &= -1,630 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -1,689 \text{ В;} \end{aligned}$$

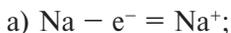
Значение электродного потенциала катода равно величине стандартного электродного потенциала никелевого электрода, так как концентрация ионов  $Ni^{2+}$  в растворе составляет 1 моль/л.

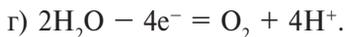
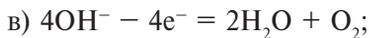
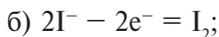
$$E_{Ni|Ni^{2+}} = E^0_{Ni|Ni^{2+}} = -0,250 \text{ В;}$$

$$\text{ЭДС} = -0,250 - (-1,689) = 1,439 \text{ В.}$$

**Пример 5**

5. Какой из следующих процессов протекает при электролизе водного раствора  $NaI$  на графитовом аноде?

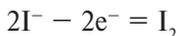




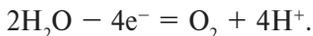
*Решение:*

При электролизе водных растворов солей в нейтральной среде на аноде возможны два процесса окисления:

1. Процесс окисления анионов соли (кислотного остатка):



2. процесс электрохимического окисления молекул воды:



В данном случае на аноде при электролизе будут окисляться иодид-анионы, т.к. для электрохимического окисления воды необходима большая положительная поляризация анода.

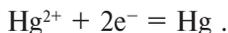
*Ответ:*  $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$

**Пример 6**

6. Какое вещество и в каком количестве выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (анод графитовый) в течение 10 минут при силе тока 8 А?

*Решение:*

При электролизе водных растворов солей в нейтральной среде на катоде возможно протекание двух восстановительных процессов. Один из них – восстановление катионов металла:



Другой возможный процесс – восстановление водорода из молекул воды:



В данном случае на катоде будут восстанавливаться катионы ртути, т.к. этот металл входит в группу малоактивных металлов, и для его восстановления необходима меньшая отрицательная поляризация электрода, чем для восстановления водорода.

На катоде:  $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}.$

Количество выделившейся ртути, согласно законам Фарадея, равно:

$$m_{\text{Hg}} = \frac{M_{\text{Hg}}}{n \cdot F} I t \text{ (сек)} = \frac{201}{2 \cdot 96500} \cdot 8 \cdot 600 = 5 \text{ г.}$$

**Ключевые слова.**

Электролиз, катод, анод, растворимый анод, растворимый катод, аккумулятор.

**Контрольные вопросы:**

1. Какие процессы происходят на катоде и на аноде при электролизе?
2. В чем разница между растворимым анодом и нерастворимым анодом?
3. Какие приборы называются аккумуляторами?
4. Почему при электролизе расплава  $\text{NaCl}$  можно получить металлический натрий, а при электролизе раствора  $\text{NaCl}$  его получить нельзя?
5. Чем объяснить, что в растворе при электролизе  $\text{NaCl}$  образуется щелочь  $\text{NaCl}$ ?
6. Как осуществляется электролиз раствора  $\text{KI}$ ?
7. Объясните, как будет протекать электролиз раствора нитрата калия?
8. Где применяется электролиз?
9. Какие вещества образуются у катода при электролизе водного раствора калия?
10. В каких случаях при электролизе на аноде может выделяться кислород? Приведите примеры с уравнениями реакций.

## 14. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

---

### 14.1. Неорганические вяжущие вещества

К *вяжущим* относятся такие вещества, которые после смешивания с водой и образования пластичного, тестообразного состояния, могут переходить в твердое состояние.

Основная часть неорганических вяжущих веществ используется для изготовления *бетонов* – искусственных каменных материалов, получающихся при затвердевании смесей, в состав которых входит вяжущее вещество, мелкий заполнитель (песок), крупный заполнитель (гравий или щебень) и вода.

Смесь без крупного заполнителя называют *строительным раствором*.

Неорганические вяжущие вещества подразделяются на воздушные и гидравлические в зависимости от условий твердения и стойкости продуктов твердения в воде.

**Воздушные вяжущие вещества** после смешивания с водой способны твердеть только на воздухе. Продукты их твердения имеют малую стойкость при действии воды. К воздушным вяжущим веществам относятся следующие:

- 1) *известковые*, состоящие в основном из оксида кальция  $\text{CaO}$ ;
- 2) *гипсовые*, основу которых составляет сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ ;
- 3) *магнезиальные*, состоящие в основном из оксида магния  $\text{MgO}$ .

**Гидравлические вяжущие вещества** – это такие вещества, которые после смешивания с водой и приобретения пластичного состояния могут переходить в твердое состояние на воздухе и в воде. К гидравлическим вяжущим относятся: *портландцемент, глиноземистый цемент, гидравлическая известь*.

Вяжущие вещества представляют собой тонкодисперсные (измельченные) материалы, характерными признаками которых являются:

- 1) гидрофильность, то есть способность смачиваться водой;
- 2) способность образовывать после смешивания с водой легко формуемую массу (тесто);

3) способность самопроизвольно затвердевать.

**Дисперсность вяжущих веществ.** Процесс твердения вяжущих веществ связан с образованием продуктов их взаимодействия с водой – гидратов, поэтому такое твердение называют *гидратационным*. Взаимодействие твердого вяжущего вещества с водой представляет собой гетерогенную химическую реакцию, происходящую на границе раздела твердого тела и жидкости. Реакционная способность вяжущих веществ, зависит от размера частиц, поэтому их тщательно измельчают в специальных устройствах – мельницах.

**Пластичность теста.** После смешивания с водой вяжущее вещество образует высококонцентрированную суспензию – однородную пластичную массу, называемую *тестом*. Прослойки воды на поверхности частиц играют роль смазки, обеспечивающей перемещение их относительно друг друга. Поэтому тесто обладает *пластичностью*.

Для повышения пластичности бетонных смесей используют добавки поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности частиц цемента, облегчают их перемещение относительно друг друга, повышают подвижность бетонной смеси, уменьшают требуемое количество воды.

**Гидратационное твердение вяжущих веществ.** Формирование прочной структуры камневидного тела в процессе твердения включает:

1) *гидратообразование*, то есть химическое взаимодействие вяжущего с водой, приводящее к появлению новых веществ – *гидратов*. Само по себе оно еще не определяет роста прочности твердеющего камня, но создает условия для этого.

Гидратообразование является специфичным для каждого вида вяжущего вещества. Процессы взаимодействия с водой рассматриваются далее для определенных видов вяжущих (извести, гипса, цемента).

2) *структурообразование* – процесс формирования прочной структуры твердеющего вяжущего вещества.

Структурообразование сопровождается постепенным упрочнением твердеющей смеси. При этом принято выделять два этапа: *схватывание и собственно твердение*. Это деление условно, но удобно при практическом использовании вяжущих веществ.

*Начало схватывания* соответствует моменту потери пластичности вяжущим тестом в результате его затвердевания. Сроки начала схватывания важно знать, так как перемешивание, укладка бетонных смесей возможны лишь при сохранении ими пластичности.

*Конец схватывания* соответствует превращению смеси в твердое состояние, которое еще не обладает заметной прочностью. После этого осуществляется процесс собственно твердения вяжущего вещества, что сопровождается ростом его прочности. Со временем происходит изменение типа структуры твердеющей дисперсной системы.

Процессы гидратообразования и структурообразования связаны между собой. Общим в обоих случаях является стремление системы «вяжущее вещество – вода» к состоянию, обладающему минимумом свободной энергии. При этом гидратообразование определяется протеканием в основном химических процессов.

При структурообразовании большую роль играют и физические процессы: контакт между частицами, выделение отдельных кристаллов и их срастание.

## 14.2. Известковые вяжущие вещества

### **Воздушная известь**

Известь используется человеком уже несколько тысяч лет. Для получения воздушной извести пригодны все природные материалы, содержащие карбонат кальция, то есть мрамор, известняк, мел, известковый туф и т.д.

Плотные и наиболее мягкие карбонатные породы (мрамор, известковый туф) применяют ограниченно. В основном воздушную известь получают из известняка. В качестве основного вещества эта порода содержит карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , а также карбонат магния  $\text{MgCO}_3$ , глинистые и песчаные примеси.

В зависимости от количества примесей в исходном известняке различают следующие разновидности воздушной извести:

- 1) *жирная* воздушная известь, получаемая из известняков с малым содержанием глинистых и песчаных примесей (не более 2,5 %);
- 2) *тощая* воздушная известь, получаемая из известняков с повышенным содержанием глинистых и песчаных примесей (от 2,5 % до 6 %).

При нагревании известняка  $\text{CaCO}_3$  разлагается:



Разложение (термическая диссоциация) карбоната кальция (реакция 66) – эндотермический обратимый гетерогенный процесс, протекание которого зависит от температуры и парциального давления  $\text{CO}_2$ .

Согласно принципу Ле-Шателье, для смещения химического равновесия в сторону прямой эндотермической реакции (для получения воздушной извести  $\text{CaO}$ ), необходимо повышение температуры до 1100–1200 °С и понижение парциального давления углекислого газа.

Количество выделяющегося при разложении углекислого газа составляет 44 % от общей массы  $\text{CaCO}_3$ . Так как объем кусков известняка изменяется при этом лишь на 10–12 %, то получаемая *воздушная негашеная (или комовая) известь* ( $\text{CaO}$ ) является высокопористой, активно взаимодействующей с водой.

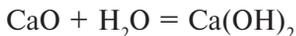
При получении извести часть известняка при нагревании не подвергается разложению (недожог). Чрезмерное нагревание приводит к спеканию кусков извести, повышению их плотности (пережог). Как недожог, так и пережог плохо подвергаются гидратации, трудно гасятся. Их наличие снижает качество воздушной извести.

Присутствующий карбонат магния  $\text{MgCO}_3$  не препятствует получению качественной воздушной извести. Разложение карбоната магния осуществляется при более низкой температуре – около 640 °С:



В зависимости от содержания оксида магния воздушная известь подразделяется на *кальциевую* (до 5 %  $\text{MgO}$ ), *магнезиальную* (5–20 %  $\text{MgO}$ ) и *высокомагнезиальную*, или доломитовую (20–40 %  $\text{MgO}$ ).

**Гашение воздушной извести.** При взаимодействии извести ( $\text{CaO}$ ) с водой получают гидратную (гашеную) известь, состоящую из гидроксида кальция. Процесс гидратации извести называется гашением:



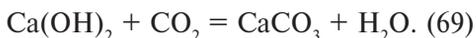
Реакция гидратации – гетерогенная, экзотермическая, идущая с выделением значительного количества теплоты. В результате известь разогревается, часть воды испаряется, материал разрыхляется. В зависимости от количества добавляемой воды при гашении получают разные виды гашеной извести: *гидратную известь – пушонку* – тонкий воздушно-сухой порошок; известковое тесто – тестообразную концентрированную суспензию, состоящую в основном из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и воды; известковое молоко – белую суспензию, в которой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  находится частично в растворенном, частично во взвешенном состоянии.

Гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  является сильным основанием. Попадание его на кожу вызывает химические ожоги. Очень опасно попадание мельчайших частиц извести в легкие человека.

Поэтому при работе с известью необходимо соблюдать меры предосторожности: работающие должны иметь защитные очки, респираторы и спецодежду; оборудование должно быть герметизировано, при технологических операциях должна действовать вытяжная вентиляция.

***Твердение гашеной извести и известково-песчаных смесей.*** В зависимости от вида извести и условий процесса, различают *карбонатное, гидратное и гидросиликатное твердение.*

*Карбонатным твердением* называется процесс постепенного затвердевания растворных смесей на основе гашеной извести:



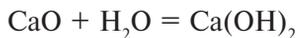
Твердение известкового строительного раствора на воздухе обусловлено следующими процессами:

1) высыханием раствора, в результате чего кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  сближаются и срастаются;

2) карбонизацией гидроксида кальция при взаимодействии с содержащимся в воздухе углекислым газом.

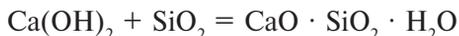
Кристаллы  $\text{CaCO}_3$  срастаются с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и упрочняют строительный раствор.

Гидратным твердением называют процесс превращения в камневидное тело растворных смесей на основе молотой негашеной извести:



Процесс твердения обусловливается взаимным сцеплением и срастанием образующихся частичек  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с наполнителем.

*Гидросиликатным твердением* называют процесс превращения известково-кремнеземистых смесей в камневидное тело:



Образование гидросиликата кальция приводит к упрочнению составов по мере их твердения.

Процесс взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$  ускоряется при повышении температуры. Это достигается в специальных реакторах гидротермального синтеза – автоклавах.

Изделия из тонкомолотых известково-песчаных смесей в них обрабатывают водяным паром при температуре 174–200 °С и давлении 0,8–1,5 МПа.

Так получают силикатный кирпич и строительные силикатные камни. Воздушную известь применяют при получении строительных растворов и штукатурок, при изготовлении бетонов, плотных и ячеистых силикатных (автоклавных) изделий, смешанных гидравлических вяжущих (известково-шлаковых, известково-пущоцолановых цементов), известковых красочных составов.

### 14.3. Гидравлическая известь

*Гидравлической известью* называют продукт, получаемый при нагревании недоспекания мергелистых известняков, содержащих 6–25 % глинистых и тонкодисперсных песчаных примесей, и включения карбоната магния.

В процессе нагревания мергелистого известняка (900–1100 °С) образуется негашеная известь  $\text{CaO}$  (реакция бб), при этом минералы глины (например, каолинит) разлагаются с образованием свободных оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые затем взаимодействуют с  $\text{CaO}$  с образованием силикатов ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и алюминатов ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) кальция, что подробнее рассмотрено далее. Наличие этих соединений придает извести гидравлические свойства.

В отличие от воздушной гидравлическую известь после обжига подвергают дроблению и помолу.

При гидратации и твердении гидравлической извести протекают физико-химические процессы, характерные для твердения воз-

душной негашеной извести и полученных силикатов ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), алюминатов ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) кальция.

Гидравлическую известь используют для изготовления кладочных, штукатурных растворов, бетонов низких марок, пригодных для эксплуатации в сухих и во влажных средах. На ее основе получают смешанные цементы.

#### 14.4. Гипсовые вяжущие вещества

*Гипсовыми вяжущими веществами* называют порошковидные материалы, состоящие из полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  или ангидрита  $\text{CaSO}_4$ .

В зависимости от условий термической обработки они разделяются на *низкообжиговые* ( $110\text{--}180^\circ\text{C}$ ), состоящие главным образом из полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , и *высокообжиговые* ( $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ ), основой которых является ангидрит  $\text{CaSO}_4$ .

##### Низкообжиговые гипсовые вяжущие вещества

К низкообжиговым гипсовым вяжущим относятся строительный и высокопрочный гипс.

*Строительный гипс* получают при нагревании природного гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в открытых аппаратах (печах или варочных котлах) при температуре  $120\text{--}180^\circ\text{C}$ , при этом кристаллизационная вода удаляется в виде пара, происходит частичное обезвоживание двуводного гипса и превращение его в полуводный:



В этих условиях кристаллизация полуводного гипса затруднена, и он образуется в микрокристаллической  $\beta$ -форме ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), характеризующейся повышенным запасом энергии и развитой поверхностью. Получаемое вяжущее вещество содержит в основном мелкие кристаллики полуводного гипса  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , частично неразложившийся двуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ангидрит  $\text{CaSO}_4$ .

При одинаковом химическом составе вещество может иметь различные кристаллические решетки. Эти разновидности (модификации, кристаллические формы) вещества обозначают буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д. перед его химической формулой.

При гидратационном твердении полуводный гипс присоединяет 1,5 моля воды и превращается в двухводный гипс:



Строительный гипс применяют при производстве гипсовой штукатурки, перегородочных стеновых плит и панелей, работающих при относительной влажности воздуха не выше 65 %.

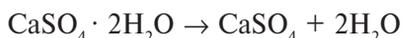
**Высокопрочный гипс.** Основой высокопрочного гипса является крупнокристаллическая  $\alpha$ -форма полуводного гипса ( $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), получаемая нагреванием природного гипса при 105–130 °С во влажной среде (при повышенном давлении в автоклаве или при нормальном давлении в водных растворах солей). Происходящая при этом реакция



отличается от реакции получения строительного гипса вышеуказанной уравнений тем, что вода удаляется не в виде пара, а в жидкой форме.

Превращение двухводного гипса в полуводный происходит в жидкой среде. В этом случае кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  получаются крупными и плотными.

Реакция твердения высокопрочного гипса, так же, как и строительного, протекает по уравнению.



Растворимость  $\alpha$  – формы несколько ниже, чем  $\beta$  – формы полуводного гипса, и скорость твердения заметно понижается. В то же время из-за пониженной удельной поверхности  $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в его тесто вводится меньше воды, и поэтому продукт твердения – гипсовый камень – более плотный и прочный, чем продукт твердения  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Высокопрочный гипс используется для изготовления форм в металлургической и машиностроительной промышленности.

### **Высокообжиговые гипсовые вяжущие вещества**

К высокообжиговым гипсовым вяжущим веществам относятся *ангидритовые вяжущие и эстрихгипс*.

**Ангидритовые вяжущие** вещества состоят в основном из ангидрита — безводного сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ , который получают нагреванием природного гипса при температуре 600–700 °С:



Кроме искусственно полученного ангидрита в качестве вяжущего вещества может быть использован природный минерал ангидрит  $\text{CaSO}_4$ .

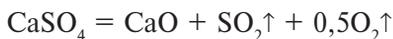
При твердении ангидритового вяжущего происходит реакция гидратации:



В отличие от полуводного гипса, ангидрит гидратируется медленно. Для ускорения твердения используют добавки — ускорители твердения. К ним относятся гашеная и негашеная известь, добавляемая к ангидриту при его помоле в количестве 5–10 %. Аналогичный эффект достигается введением в состав ангидритового теста растворимых сульфатов и гидросульфатов, например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ .

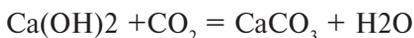
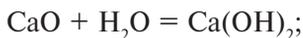
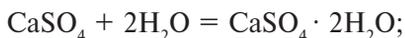
Ангидритовые вяжущие вещества применяют для приготовления кладочных и отделочных растворов, производства теплоизоляционных материалов, искусственного мрамора, декоративно-отделочных работ.

**Эстрихгипс** — продукт, получаемый нагреванием природного гипса при температуре 800–1000 °С. При этом происходит реакция дегидратации двуводного гипса (75), а ангидрит частично подвергается разложению:



Образующееся вяжущее вещество содержит в основном  $\text{CaSO}_4$  и 4–10 %  $\text{CaO}$ .

Реакции гидратации, происходящие при твердении эстрих — гипса, описываются уравнениями:



Эстрихгипс твердеет медленно, но образующиеся продукты твердения имеют высокую водостойкость и отличаются хорошей прочностью.

Так же, как и в случае ангидритового вяжущего, в качестве добавки – ускорителя твердения применяют негашеную известь.

Эстрихгипс применяют для изготовления полов.

### 14.5. Магнезиальные вяжущие вещества

*Магнезиальными вяжущими веществами* называются порошкообразные материалы, состоящие из оксида магния MgO (каустический магнезит) или смеси оксида магния MgO и карбоната кальция CaCO<sub>3</sub> (каустический доломит).

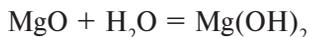
#### **Каустический магнезит.**

Основой каустического магнезита является оксид магния MgO, получаемый путем термической декарбонизации природного магнезита MgCO<sub>3</sub> в открытых аппаратах (печах) при температуре 700–800 °С:



В зависимости от температуры нагревания магнезита оксид магния отличается по химическим свойствам. Каустический магнезит MgO, полученный при температуре 700–800 °С, является химически активным и способен к гидратации.

При гидратационном твердении каустического магнезита образуется гидроксид магния:



Реакция гидратации протекает медленно, продукт гидратации имеет низкую прочность. Для ускорения процессов гидратации и твердения в качестве жидкости применяют концентрированные водные растворы солей магния – хлорида MgCl<sub>2</sub> и сульфата MgSO<sub>4</sub>.

При таком твердении каустического магнезита образуется кристаллогидрат основной соли – гидроксохлорид магния:



Продукт твердения обладает значительной механической прочностью в результате полимеризации образующейся основной соли магния. Магнезиальное вяжущее отличается высокой адгезией к различным наполнителям, например, древесине.

Поэтому каустический магнезит используют для получения строительных материалов — *ксилолита* и *фибролита*, где в качестве наполнителя используются древесные опилки и стружки.

Каустический магнезит применяют для изготовления бесшовных (ксилолитовых, фибролитовых) полов, искусственного мрамора, тепло — и звукоизоляционных материалов, облицовочных плит.

#### **Каустический доломит.**

*Каустическим доломитом* называется порошок, состоящий в основном из смеси оксида магния MgO и карбоната кальция CaCO<sub>3</sub>, получаемой путем термической декарбонизации природного доломита MgCO<sub>3</sub> · CaCO<sub>3</sub> при 650–750 °С:



В условиях умеренного нагрева доломита менее термостойкая его часть (MgCO<sub>3</sub>) подвергается термическому разложению с образованием химически активного MgO, а другая часть CaCO<sub>3</sub> практически не декарбонизируется. Поэтому каустический доломит состоит в основном из смеси химически активного MgO и инертного по отношению к воде CaCO<sub>3</sub>.

При твердении каустического доломита образуется гидроксид магния:



карбонат кальция CaCO<sub>3</sub> как микронаполнитель способствует повышению плотности и водостойкости продуктов твердения.

Каустический доломит применяют для изготовления ксилолита, фибролита, теплоизоляционных материалов.

## **14.6. Портландцемент**

*Портландцемент* (далее ПЦ) — гидравлическое вяжущее вещество, широко применяемое в строительном деле. Основу ПЦ составляет клинкер — продукт спекания смеси известковых и гли-

нистых пород, состоящий из силикатов, алюминатов и ферритов кальция.

### **Сырье.**

В качестве *сырьевых материалов* при изготовлении ПЦ используются карбонатные породы, содержащие  $\text{CaCO}_3$  (известняк, мел) и алюмокремнеземистые породы, например, глины, содержащие каолинит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Сырьевая смесь подбирается так, чтобы обеспечить, с одной стороны, максимальное содержание в клинкере оксида кальция  $\text{CaO}$ , а с другой стороны — полное его химическое связывание в соединения (силикаты, алюминаты и ферриты кальция). Выполнение указанных требований достигается при массовом соотношении известняка: глина, равном 3:1. В качестве сырья применяют и мергели, представляющие собой природную смесь известняка и глин.

Для обеспечения, требуемого соотношения оксидов в составе ПЦ используют *корректирующие добавки*, которые вводят в состав сырьевой смеси. Например, для увеличения содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  добавляют колчеданные огарки; для повышения количества  $\text{SiO}_2$  вводят песок, трепел, опоку.

Весьма перспективно использование в составе сырьевых смесей техногенного сырья — отходов промышленного производства (доменных шлаков, топливных зол, нефелинового шлама и пр.).

### **Получение портландцементного клинкера.**

В процессе получения ПЦ можно выделить три основных блока операций: приготовление сырьевой смеси, обжиг и получение готового ПЦ. Целью первого блока операций является получение тонкомолотой и однородной смеси компонентов сырья. Такая смесь необходима для достижения приемлемой скорости и полноты протекания химических реакций при обжиге, которые идут между твердыми реагентами в отсутствие жидкой фазы.

В зависимости от способа смешивания компонентов различают мокрый и сухой способ производства портландцемента. Мокрый способ основан на том, что разнородные порошки легче равномерно перемешать, если смочить их водой. При *мокроем способе* смешивание и измельчение сырьевых материалов производят в воде, сырье-

вую смесь получают в виде водной суспензии — шлама, содержащего 35–45 % воды. Существенным недостатком этого способа являются повышенные энергозатраты, поэтому он замещается на сухой способ.

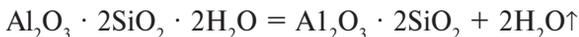
При сухом способе помол и перемешивание компонентов производится в виде сухих порошков. Сухой способ производства менее энергоемок, так как не требуется высушивать исходную смесь, затраты теплоты при обжиге в 1,5–2 раза меньше, чем при мокром способе.

*Обжиг сырьевой смеси* производят в наклонных вращающихся печах, нагреваемых топливом до максимальных температур 1300–1450°C. Загрузка сырьевой смеси производится с холодного (верхнего) конца печи. Со стороны горячего (нижнего) конца противотоком подается топливо (пылевидный уголь, мазут, природный газ).

Рассмотрим основные процессы, происходящие при обжиге сырьевой смеси. При этом условно выделим, следуя российскому ученому В.Н. Юнгу, шесть зон печи (рис. 23)<sup>1</sup>.

1 — *зона испарения (удаление физически связанной воды)*. В ней происходит высушивание сырьевой смеси при постепенном ее нагреве до 200°C.

2 — *зона подогрева и дегидратации (удаление химически связанной воды)*. Температура сырьевой смеси в ней постепенно повышается от 200 до 700 °С. В этой зоне происходит дегидратация глин, выделение воды из их структуры, например, из каолинита:



Первая и вторая зоны при мокром способе производства цемента составляют совместно 50–60 % от длины всей печи.

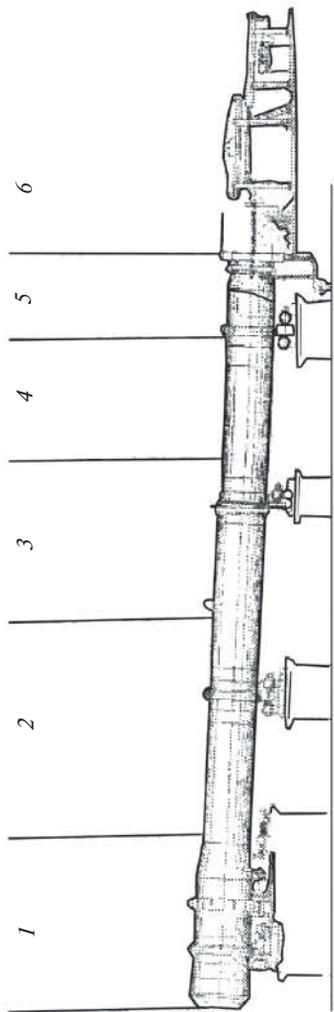
3 — *зона декарбонизации*. Температура обжигаемой смеси в ней повышается от 700 до 1100°C. В этой зоне происходит декарбонизация известняка  $\text{CaCO}_3$  с образованием  $\text{CaO}$ :



Эта реакция является эндотермической, поэтому в этой зоне потребляется большое количество теплоты. В ней также происходит разложение безводных глинистых минералов на оксиды:

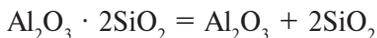
---

<sup>1</sup> W. Skalmowski Chemia materiałw budowlanych. Arkady. Warszawa 1971.



Цифрами обозначены зоны печи.

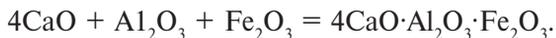
Рис. 23. Схема печи для получения цементного клинкера



Здесь образуется оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  за счет окисления соединений  $\text{Fe(II)}$ , входящих в состав глинистых минералов.

Оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  образуются в активной форме и начинают реагировать между собой. Однако достаточную скорость и полноту эти реакции приобретают при более высоких температурах.

4 – зона экзотермических реакций, составляющая 5–7 % от длины печи. Температура смеси в ней повышается до 1100 – 1250 °С. В этих условиях протекают твердофазные реакции с образованием силиката  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , алюмината  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмоферрита кальция  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ :



5 – зона спекания, составляющая 10–15 % длины печи. В ней достигается максимальная температура 1450 °С. Часть материала (20–30 % по объему) плавится. В этой зоне происходит образование трехкальциевого силиката кальция ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) в результате взаимодействия  $\text{CaO}$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ :



Здесь осуществляется также спекание материала, образование из него плотных гранул диаметром 4–20 мм. Получившийся материал называют *клинкером*.

6 – зона охлаждения. В ней создаются условия охлаждения, температура раскаленных зерен клинкера снижается от 1300 до 1000 °С. Часть расплава при этом кристаллизуется с выделением кристаллов клинкерных минералов, а часть застывает в виде стекла, окончательно формируются состав и структура клинкера. Дальнейшее охлаждение клинкера происходит в специальных холодильниках.

Полученный клинкер размалывают в тонкий порошок, при помолу добавляют 2–5 % мас. гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) для регулирования сроков схватывания. В результате помола получают *портландцемент*.

***Состав портландцементного клинкера и готового портландцемента.***

При обжиге сырьевой смеси в результате твердофазовых реакций, а также кристаллизации из расплава образуются, как указано выше, новые химические соединения – клинкерные минералы. Состав клинкерных минералов (табл. 18) принято выражать в виде оксидов, причем каждый оксид обозначается его начальной буквой. Например, CaO обозначают буквой С, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – буквой А, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – F, SiO<sub>2</sub> – S, H<sub>2</sub>O – Н. Формула двухкальциевого силиката 2CaO·SiO<sub>2</sub> при таком обозначении имеет вид C<sub>2</sub>S.

Таблица 11

Основные минералы портландцементного клинкера

Название минерала	Формула	Условное обозначение	Содержание в клинкере, % мас.
Трехкальциевый силикат (алит)	3CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	45–65
Двухкальциевый силикат (белит)	2CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	15–30
Трехкальциевый алюминат	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	5–15
Четырехкальцие-вый алюмоферрит (целит)	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	5–20

Следует отметить, что указанные в табл. 18 формулы отражают состав реальных клинкерных минералов лишь приближенно.

Соединения, образующиеся при синтезе клинкера, как правило, содержат примеси и других оксидов.

При исследовании клинкера первым трем обнаруженным в нём минералам были даны названия по первым буквам латинского алфавита – a, b, c: алит, белит, целит. *Алит* соответствует по составу трехкальциевому силикату 3CaO·SiO<sub>2</sub>, *белит* – двухкальциевому силикату 2CaO·SiO<sub>2</sub>, *целит* – четырехкальциевому алюмоферриту 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Кроме указанных минералов клинкер может содержать не-большое количество алюминатов и алюмоферритов кальция другого состава (например, 5CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также оксид магния MgO, оксид кальция CaO (не более 1 %) и аморфное вещество – клинкерное стекло (5–15 %), содержащее Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O.

Рассмотрим свойства основных клинкерных минералов и их влияние на свойства цемента.

**Алит** (трехкальциевый силикат)  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (или  $\text{C}_2\text{S}$ ) – основной носитель вяжущих свойств портландцемента, так как он обуславливает скорость твердения и прочность получаемого цементного камня. Качество цемента во многом определяется содержанием в нем этого минерала.

Цемент с высоким содержанием алита характеризуется быстрым твердением и высокой механической прочностью.

**Белит** (двухкальциевый силикат)  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (или  $\text{C}_2\text{S}$ ) менее активно взаимодействует с водой, чем алит. Белит твердеет медленно, но продукты его длительного твердения отличаются высокой прочностью.

Совместное содержание  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  в клинкере составляет около 75 %. Эти минералы в основном и определяют гидравлические свойства цемента.

**Трехкальциевый алюминат**  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (или  $\text{C}_2\text{A}$ ) быстро гидратируется и твердеет, но продукты его твердения не обладают высокой прочностью. Присутствие  $\text{C}_3\text{A}$  в клинкере является причиной сульфатной коррозии бетона.

**Целит** – четырехкальциевый алюмоферрит  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (или  $\text{C}_4\text{AF}$ ) занимает промежуточное положение по скорости гидратации между алитом и белитом.

Свойства клинкерных минералов и их содержание в цементе определяют его основные характеристики. При необходимости получения быстротвердеющего цемента желательно увеличение в нем содержания  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{A}$ .

Если требуется цемент для возведения массивных гидротехнических сооружений, то следует ограничивать содержание в клинкере  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{A}$ , увеличивая содержание  $\text{C}_2\text{S}$ .

**Взаимодействие клинкерных минералов с водой** приводит в конечном счете к превращению цементного теста в прочный цементный камень. Важной составной частью этого процесса являются химические реакции между минералами цементного клинкера и водой. Эти реакции включают процессы гидратации и *гидролиза клинкерных* минералов.

**Гидратация** – присоединение воды к исходным безводным минералам или продуктам, образовавшимся при их первичном взаи-

модействии с водой. Результатом гидратации является возникновение новых продуктов — гидратов, из которых формируется структура цементного камня.

*Гидролиз* — разложение вещества под действием воды с образованием новых соединений. Так как клинкерные минералы (силикаты и алюминаты кальция) образованы сильным основанием и слабыми кислотами, то они подвержены гидролизу с выделением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Следует отметить, что реакции взаимодействия клинкерных минералов с водой многостадийны и достаточно сложны. Состав продуктов реакции изменяется в зависимости от соотношения между твердым веществом и водой, наличия других соединений в системе, продолжительности процесса гидратации. Поэтому, как правило, указываются конечные продукты взаимодействия клинкерных минералов с водой, лишь в некоторых случаях рассмотрены промежуточные формы.

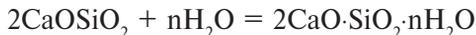
**При взаимодействии с водой трехкальцевого силиката  $\text{C}_3\text{S}$**  происходят процессы гидратации (присоединения воды) и гидролиза с выделением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



Вода быстро насыщается гидроксидом кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который выделяется в твердеющем цементном камне в виде кристаллов.

Состав продуктов гидратации изменяется по мере твердения. Образующийся в конечном счете  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  выделяется в виде кристаллов.

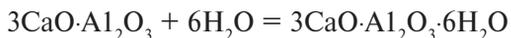
**Взаимодействие  $\text{C}_2\text{S}$  с водой.** Двухкальцевый силикат кальция также подвержен гидратации и гидролизу. Однако в цементе он находится совместно с  $\text{C}_3\text{S}$ , при гидролизе которого создается высокощелочная среда, что подавляет гидролиз  $2\text{CaOSiO}_2$ , поэтому  $\text{C}_2\text{S}$  подвергается преимущественно гидратации:



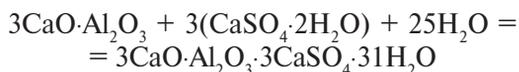
Скорость гидратации  $\text{C}_2\text{S}$  значительно меньше, чем  $\text{C}_3\text{S}$ . Для полной гидратации  $\text{C}_2\text{S}$  при нормальных условиях требуется 5–6 лет.

**Трехкальцевый алюминат кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , при взаимодействии** с водой образует гидроалюминаты различного состава. При

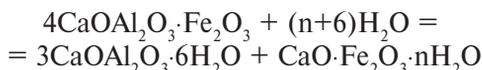
температуре выше 25 °С наиболее устойчивым из них является  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :



Эта реакция развивается быстро. Уже через сутки твердения степень гидратации  $\text{C}_3\text{A}$  составляет 70–80 %. Чрезмерно быстрое взаимодействие  $\text{C}_3\text{A}$  с водой приводят к раннему структурообразованию в цементном тесте, в результате чего становится невозможным перемешивание, укладка, уплотнение бетонной смеси. Для исключения этого к клинкеру добавляют гипс ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), реагируя с которым  $\text{C}_3\text{A}$  образует малорастворимый гидросульфалоюминат кальция – этtringит  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ :



При взаимодействии с водой четырехкальциевого алюмоферрита  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  осуществляется процесс гидратации:



При взаимодействии портландцемента с водой клинкерные минералы образуют характерные для них гидраты. Вместе с тем минералы могут взаимно влиять на гидратацию.

В ряде случаев требуется ускорить или замедлить процесс гидратации цемента. Для этого используют различные приемы. Ускорение гидратационного твердения достигается тепловлажностной обработкой бетона или введением химических добавок, таких как  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Замедление гидратации цемента достигается при введении химических добавок, в частности, содержащих сахарозу  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

## 14.7. Глиноземистый цемент

Этот цемент представляет собой гидравлическое вяжущее вещество, основу которого составляют алюминаты кальция, главным образом однокальциевый алюминат  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}$ ). В небольших количествах глиноземистый цемент содержит также другие алюминаты кальция:  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_2$ ),  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_5\text{A}_3$ ), алюмосили-

кат кальция — геленит  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{AS}$ ), а также двухкальциевый силикат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ).

Глиноземистый цемент по составу и свойствам значительно отличается от портландцемента. Он твердеет быстро, продукты его твердения обладают высокой прочностью.

Получение глиноземистого цемента. В качестве исходных материалов для получения глиноземистого цемента используют известняк  $\text{CaCO}_3$  и боксит  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Составленная из них сырьевая смесь нагревается до температуры  $1250\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ , при которой она спекается, образуя клинкер, или до температуры  $1400\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ , при которой она плавится, в результате чего получают сплав.

Последовательность химических реакций при образовании минералов глиноземистого цемента можно представить следующим образом. При нагревании боксита выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  выделяется глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$

При температуре  $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  известняк разлагается с образованием извести  $\text{CaO}$ :



Взаимодействие между  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к образованию алюминатов кальция:



Алюминат кальция  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  при более высоких температурах взаимодействует с оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образуя однокальциевый алюминат  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ :



При дальнейшем нагревании однокальциевый алюминат  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  вступает в реакцию с оксидом алюминия с образованием  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ :



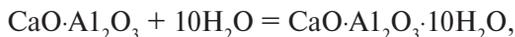
Получаемый в результате обжига сырьевой смеси сплав представляет собой плотный мелкозернистый камень. Его дробят, а затем размалывают. Измельчается он труднее, чем портландцементный клинкер, поэтому на помол расходуется больше энергии. Кро-

ме того, бокситы являются более дорогим сырьем, чем известняк и глина. Поэтому стоимость глиноземистого цемента примерно в три раза больше, чем портландцемента, и выпускается он в значительно меньших количествах. Для расширения сырьевой базы при производстве глиноземистого цемента используют отходы производства алюминия.

Взаимодействие глиноземистого цемента с водой. Основным минералом глиноземистого цемента является однокальциевый алюминат  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . При его взаимодействии с водой образуются гидроалюминат кальция и гидроксид алюминия:



Можно выделить две стадии этого процесса. Первоначально при взаимодействии  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  с водой образуется гидроалюминат кальция состава  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :



затем из него выделяются  $\text{C}_2\text{AH}_8$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



Образующаяся вода вновь взаимодействует с  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Эти реакции происходят, если температура не превышает  $25^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах ( $30\text{--}35^\circ\text{C}$  и выше) гидроалюминаты кальция  $\text{CAH}_{10}$  и  $\text{C}_2\text{AH}_8$  превращаются в трехкальциевый гидроалюминат  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) с выделением  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . В результате этого происходит уменьшение объема, возникают внутренние напряжения в цементном камне, и прочность его уменьшается в 2–3 раза. Поэтому глиноземистый цемент нельзя применять в условиях повышенной температуры, для бетонирования массивных конструкций, подвергать тепловлажностному воздействию.

**Свойства и применение глиноземистого цемента.** Глиноземистый цемент твердеет быстро. В отличие от портландцемента, у которого требуемая прочность обеспечивается после 28 суток твердения при нормальных условиях, глиноземистый цемент достигает требуемой прочности после 3 суток твердения. Быстрое твердение цемента сопровождается большим тепловыделением, что не мешает быст-

рому набору прочности в ранние сроки твердения. Это является большим преимуществом по сравнению с портландцементом.

Глиноземистый цемент не содержит  $C_3S$  и  $C_3A$ , поэтому при смешивании с водой в продуктах твердения не образуется  $Ca(OH)_2$ , содержание которого обуславливает многие виды коррозии цементного камня. Вследствие этого бетон, полученный из глиноземистого цемента, отличается большей стойкостью, по сравнению с бетоном на основе портландцемента, к действию пресной и морской воды.

Растворы щелочей разрушают глиноземистый цемент вследствие образования алюминатов, поэтому его нельзя смешивать с известью, портландцементом, использовать в средах, содержащих щелочи.

Глиноземистый цемент применяют благодаря его быстрому твердению для выполнения аварийных, ремонтных, монтажных работ.

***Ключевые слова.***

*Минеральные вяжущие вещества, воздушные вяжущие, гидравлические вяжущие, портландцемент, глиноземистые цементы.*

***Контрольные вопросы:***

- 1. Что называется минеральными неорганическими вяжущими веществами?*
- 2. Что называется строительным гипсом?*
- 3. Что является сырьем для производства гипсовых вяжущих веществ?*
- 4. Что называется кислотоупорным цементом?*
- 5. Что является сырьем для производства кислотоупорного цемента?*
- 6. Что называется воздушной известью?*
- 7. Что представляет собой гидравлическая известь?*
- 8. Что называется портландцементом?*
- 9. Что является сырьем для производства портландцемента?*
- 10. Каковы свойства портландцемента?*

## 15. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА. ЗАЩИТА БЕТОНА ОТ КОРРОЗИИ

---

### 51.1. Основные виды коррозии бетона

**Факторы, обуславливающие коррозию бетона.** При правильном изготовлении и эксплуатации бетон является долговечным материалом, сохраняющим свои свойства в течение многих десятилетий. Однако под действием различных факторов может происходить его коррозионное разрушение. Характер возможных коррозионных воздействий на бетон необходимо учитывать при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений.

Коррозия бетона, как правило, связана с разрушением цементного камня, так как крупный и мелкий заполнители имеют более высокую коррозионную стойкость.

Коррозия бетона вызывается действием различных физических, химических, биологических факторов. К числу физических факторов относятся вибрация, истирание, удары волн, периодически повторяющиеся изменения температуры (ее сезонные и дневные колебания) и т.д.

В результате попеременного замерзания и оттаивания, нагрева и охлаждения возникают напряжения в структуре цементного камня, приводящие к его разрушению. Деформации бетона могут быть связаны с колебаниями влажности среды. Разрушающие напряжения могут развиваться и в результате проникновения в бетон растворов и их химического взаимодействия с продуктами твердения, цемента. К биологическим факторам, вызывающим коррозию бетона, относится вредное воздействие бактерий и других микроорганизмов.

**Химическая коррозия бетона**, рассматриваемая далее подробнее, вызывается действием на него агрессивных сред, которые вступают во взаимодействие с составными компонентами цементного камня.

Коррозия бетона может быть обусловлена действием природных вод (речных, морских, грунтовых), промышленных и бытовых стоков, содержащихся в воздухе газов –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Основные виды коррозии бетона.** В зависимости от характера агрессивной среды выделяют три вида коррозии бетона:

1. Растворение составных частей цементного камня и удаление их из бетона. Такая коррозия наблюдается при действии на бетон мягкой воды.

2. Образование в результате химического взаимодействия между составными частями цементного камня и содержащимися в воде примесями растворимых веществ или продуктов, не обладающих вяжущими свойствами, что ослабляет структуру цементного камня.

3. Образование и кристаллизация в капиллярах, порах, трещинах бетона соединений, которые приводят к его разрушению. К числу таких соединений относятся продукты реакции, имеющие больший объем, чем исходные вещества.

Выделение видов коррозии бетона условно, так как часто бетон подвергается одновременному действию нескольких видов коррозии. Рассмотрим наиболее характерные случаи коррозионного разрушения цементного камня.

**Коррозия выщелачивания** представляет собой постепенное растворение и вымывание извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из бетона. Такой вид коррозии наблюдается при эксплуатации бетона в условиях фильтрации воды под давлением или прямого контакта с водой. Это явление обусловлено некоторой растворимостью основных компонентов цементного камня — гидросиликатов, гидроалюминатов, гидросульфалюминатов и, прежде всего, гидроксида кальция. Так, пресная вода, проникая в бетон по трещинам, капиллярам, растворяет гидроксид кальция и выносит его из бетона. Поскольку при этом нарушается химическое равновесие между поровой жидкостью и составляющими цементного камня, последние подвергаются ступенчатому гидролизу, что ведет к ослаблению структуры и разрушению бетона.

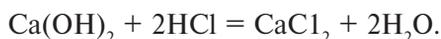
Для уменьшения разрушающего действия выщелачивающей коррозии необходимо получать бетон с возможно более плотной структурой, а также связывать  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в нем, вводя в цемент добавки, содержащие активный кремнезем  $\text{SiO}_2$ .

Процесс выщелачивания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  затрудняется, когда на поверхности бетона в результате взаимодействия с углекислым газом воздуха образуется карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . Поэтому бетонные блоки для подводных гидротехнических сооружений перед погружением в

воду выдерживают в течение нескольких месяцев на воздухе для образования в поверхностном слое  $\text{CaCO}_3$ .

**Кислотная коррозия бетона** обусловлена действием на него растворов неорганических и органических кислот. Она относится ко второму виду коррозии. При взаимодействии кислот и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , входящего в состав цементного камня, образуются растворимые соли, которые вымываются из бетона. Нерастворимые продукты реакции, такие как гидроксиды железа и алюминия, остаются в виде рыхлых масс, ослабляющих его структуру.

Агрессивность среды при кислотной коррозии оценивается водородным показателем, и при значении  $\text{pH} \approx 6$  проявляется разрушающее воздействие растворов кислот на бетон. Следует отметить, что все виды портландцементов некислотостойки: 1%-ные растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  сильно разъедают бетон за достаточно короткое время:

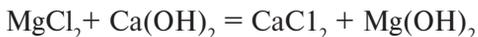


Разновидностью кислотной коррозии бетона является углекислотная коррозия. Она связана с повышенным содержанием углекислоты в воде. Углекислотная коррозия проявляется в растворении  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в кислой среде с образованием гидрокарбоната кальция:



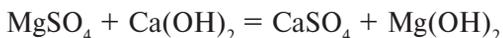
Наиболее стоек в углекислых водах глиноземистый цемент. Из органических кислот наиболее агрессивными являются молочная и уксусная.

**Магнезиальная коррозия бетона** обусловлена взаимодействием гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , входящего в состав цементного камня, с находящимися в воде растворимыми солями магния:

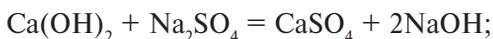


В результате этого образуется малорастворимый гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , не обладающий вяжущими свойствами. Он выделяется в виде рыхлого, проницаемого для воды осадка.

Если в воде содержится сульфат магния  $\text{MgSO}_4$ , то взаимодействие его с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к образованию малорастворимых рыхлых масс  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :



**Сульфатная коррозия** относится к третьему виду коррозии бетона. Она связана с присутствием в природных или сточных водах сульфатов, которые вступают во взаимодействие с гидроксидом или гидроалюминатом кальция, входящими в состав цементного камня:



Образующиеся продукты реакции имеют значительно больший объем, чем исходные вещества. В результате этого развиваются внутренние напряжения, приводящие к разрушению цементного камня.

При строительстве зданий и сооружений необходимо предусматривать меры, обеспечивающие защиту бетона от коррозии, с учетом возможного агрессивного действия на него среды.

**Защита бетона от коррозии.** Для этого используется ряд методов с учетом особенностей агрессивной среды:

- 1) выбор состава цемента;
- 2) получение бетона с высокой плотностью;
- 3) гидроизоляция бетона нанесением защитных покрытий.

**Выбор состава** цемента определяется характером агрессивной среды. Для повышения стойкости в сульфатных растворах нужно уменьшить содержание  $\text{C}_3\text{A}$  и повысить количество  $\text{C}_4\text{AF}$  при постоянном содержании  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ .

При действии на бетон мягкой воды из-за опасности выщелачивания необходимо связывать свободный  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Для этого в цемент вводят 30–50% мас. добавок, содержащих активный кремнезем  $\text{SiO}_2$  (трепел, диатомит и т.п.).

В этом случае  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  связывается в труднорастворимые гидросиликаты кальция, и коррозионная стойкость бетона повышается. Аналогичным образом влияют добавки доменных гранулированных шлаков. Высокой стойкостью против сульфатной, выщелачивающей, кислотной коррозии обладает глиноземистый цемент.

**При повышении плотности бетона** затрудняется проникновение в него агрессивных жидкостей, газов и их разрушающее действие. Высокая плотность и водонепроницаемость цементного камня обес-

печивается при увеличении дисперсности цемента, введении в бетон добавок поверхностно-активных веществ.

В тех случаях, когда выбор состава цемента и повышение плотности бетона не могут обеспечить его надежную защиту от действия агрессивных сред, используют гидроизоляцию, обеспечиваемую нанесением защитных покрытий и облицовки. Это достаточно дорогой и трудоемкий метод защиты бетона от коррозии.

Для повышения водонепроницаемости бетона применяют специальные расширяющиеся цементы и полимерные добавки. В качестве полимерных добавок в бетон используют дивинилстирольный латекс, фуриловый спирт, водорастворимые алифатические смолы.

## **15.2. Коррозия металлов и методы защиты металлов от коррозии**

**Коррозия** — самопроизвольное разрушение металлических материалов из-за физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Мировые потери из-за коррозии  $\approx 20$  млн. т/год. В сумме косвенные и прямые убытки от коррозии металлов и затраты на их защиту в промышленно развитых странах достигают  $\geq 4\%$  национального дохода. Механизм коррозии металлов определяется типом агрессивной среды.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекания коррозионного процесса различают:

а) газовую коррозию — в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах;

б) коррозию в не электролитах — агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и др.

### 15.2.1. Химическая коррозия

Химическую коррозию классифицируют:

**1) Химическая коррозия** — характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекания коррозионного процесса различают:

**а) Газовая коррозия** — в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах.

**б) коррозию в не электролитах** — агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и др.

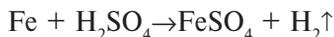
### 15.2.2. Электрохимическая коррозия

Значительно чаще причиной разрушения металлов являются **электрохимическая коррозия**, которая возникает при взаимодействии металлов с влажным воздухом или с раствором электролита и обуславливается появлением местных электрических токов.

Электрохимическую коррозию классифицируют:

- атмосферная коррозия;
- коррозия в грунте (почвенная коррозия);
- коррозия металлов в кислотах, щелочах, оборотных и сточных водах и т.п. (коррозия в электролите);
- контактная коррозия;
- электрохимическая коррозия металлов.

В основе коррозии металлов — реакция между материалом и средой или между их компонентами, протекающая на границе раздела фаз. Чаще всего — это окисление металла. Механизм сложный. Например:  $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ;



Характерны некоторые случаи электрохимической коррозии (преимущественно с катодным восстановлением кислорода) в природных средах: атмосферная — в чистом или загрязнённом воздухе при влажности, достаточной для образования на поверхности ме-

талла плёнки электролита (особенно в присутствии агрессивных газов, например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , или аэрозолей кислот, солей и т. п.); морская – под действием морской воды и подземная – в грунтах и почвах.

Электрохимическая коррозия связана с возникновением *гальванического элемента*.

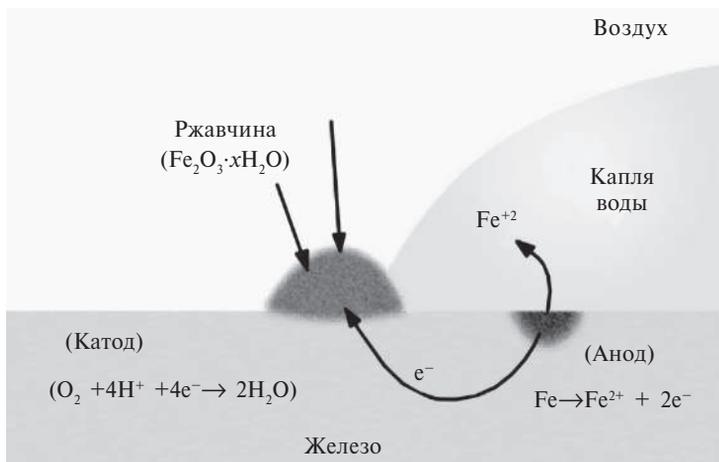


Рис. 24. Механизм электрохимической коррозии

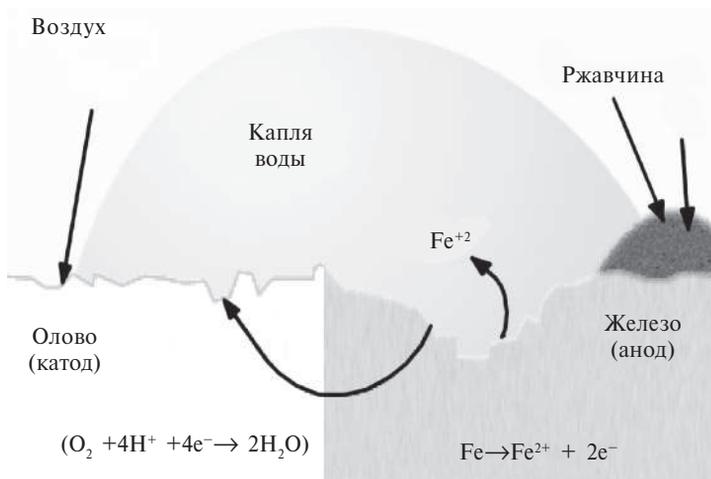


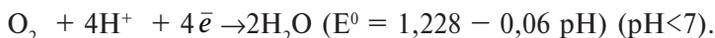
Рис. 25. Кислородная коррозия

Активный металл является анодом, отдает электроны и разрушается (образует или нерастворимые продукты – ржавчину, или переходит в виде ионов в раствор), а менее активный металл или примеси являются катодом и принимают электроны.

Под действием окислителей, находящихся в электролите ( $H^+$ , растворенный кислород и др.) происходит катодная деполяризация, то есть катод передает электроны, полученные от анода указанным окислителям.

В воде имеются окислители (Ох):

1) *растворенный  $O_2$* :



$O_2$  может окислять металлы, стоящие до  $Ag^+$  в ряду напряжений металлов.

2) *ионы  $H^+$* :



$H^+$  может окислять металлы, стоящие до  $Cd$  в ряду напряжений металлов.

3) *могут быть другие окислители.*

Утечка электрического тока через границу металла с агрессивной средой вызывает в зависимости от характера и направления утечки дополнительные анодные и катодные реакции, могущие прямо или косвенно вести к ускоренному местному или общему разрушению металла (коррозия блуждающим током).

Сходные разрушения, локализуемые вблизи контакта, может вызвать соприкосновение в электролите двух разнородных металлов, образующих замкнутый гальванический элемент, – контактная коррозия.

### 15.2.3. Защита металлов от коррозии

Применение различных методов защиты металлов от коррозии позволяет в какой-то степени свести к минимуму потери металла от коррозии. В зависимости от причин, вызывающих коррозию, различают следующие методы защиты.

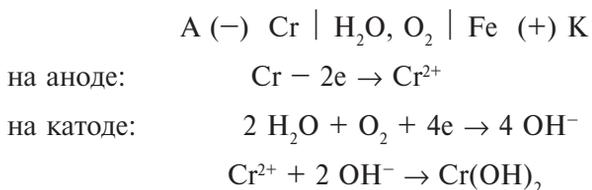
1) *Обработка внешней среды*, в которой протекает коррозия. Сущность метода заключается либо в удалении из окружающей среды тех веществ, которые выполняют роль деполяризатора, либо в изоляции металла от деполяризатора.

Например, для удаления из воды кислорода используют специальные вещества или кипячение. *Удаление кислорода из коррозионной среды называется деаэрацией*. Максимально замедлить процесс коррозии можно путем введения в окружающую среду специальных веществ — **ингибиторов**.

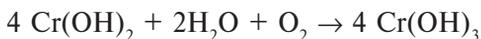
Широкое распространение получили летучие и парофазные ингибиторы, которые защищают от атмосферной коррозии изделия из черных и цветных металлов при хранении, транспортировке и т.д. Механизм действия ингибиторов заключается в том, что их молекулы адсорбируются на поверхности металла, препятствуя протеканию электродных процессов.

2) *Защитные покрытия*. Для изоляции металла от окружающей среды на него наносят различного рода покрытия: лаки, краски, металлические покрытия. Наиболее распространенными являются лакокрасочные покрытия, однако их механические свойства значительно ниже, чем у металлических. Последние по характеру защитного действия можно разделить на анодные и катодные.

*Анодные покрытия*. Если на металл нанести покрытие из другого, более электроотрицательного металла, то в случае возникновения условий для электрохимической коррозии \* разрушаться будет покрытие, т.к. оно будет выполнять роль анода. В этом случае покрытие называется анодным. Примером анодного покрытия может служить хром, нанесенный на железо. В случае нарушения целостности покрытия при контакте с влажным воздухом будет работать гальванический элемент:



Гидроксид хрома (II) окисляется кислородом воздуха до  $\text{Cr(OH)}_3$ :



Таким образом, в результате электрохимической коррозии разрушается анодное покрытие.

*Катодные покрытия.* У катодного покрытия стандартный электродный потенциал более положителен, чем у защищаемого металла. Пока слой покрытия изолирует металл от окружающей среды, электрохимическая коррозия не протекает. При нарушении сплошности катодного покрытия оно перестает защищать металл от коррозии. Более того, оно даже интенсифицирует коррозию основного металла, т.к. в возникающей гальванопаре анодом служит основной металл, который будет разрушаться. В качестве примера можно привести оловянное покрытие на железе (луженое железо).

Рассмотрим работу гальванического элемента, возникающего в этом случае.



*Разрушается защищаемый металл.* Таким образом, при сравнении свойств анодных и катодных покрытий можно сделать вывод, что наиболее эффективными являются анодные покрытия. Они защищают основной металл даже в случае нарушения целостности покрытия, тогда как катодные покрытия защищают металл лишь механически.

3) *Электрохимическая защита.* Различают два вида электрохимической защиты: катодная и протекторная. В обоих случаях создаются условия для возникновения на защищаемом металле высокого электроотрицательного потенциала.

*Протекторная защита.* Защищаемое от коррозии изделие соединяют с металлическим ломом из более электроотрицательного металла (протектора). Это равносильно созданию гальванического элемента, в котором протектор является анодом и будет разрушаться. Например, для защиты подземных сооружений (трубопроводов)

на некотором расстоянии от них закапывают металлолом (протектор), присоединив его к сооружению (рис. 26.).

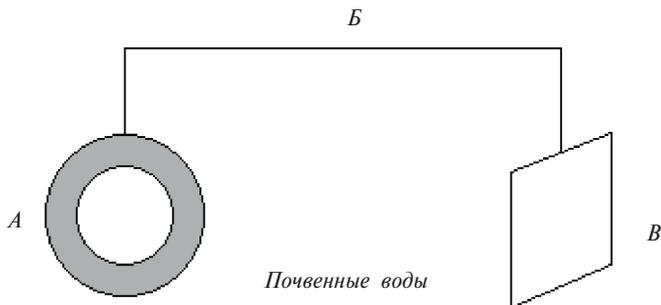


Рис. 26. **Схема протекторной защиты.**  
*А – трубопровод; Б – протектор; В – проводник*

Катодная защита отличается от протекторной тем, что защищаемая конструкция, находящаяся в электролите (почвенная вода), присоединяется к катоду внешнего источника тока. В ту же среду помещают кусок металлолома, который соединяют с анодом внешнего источника тока (рис. 26.).

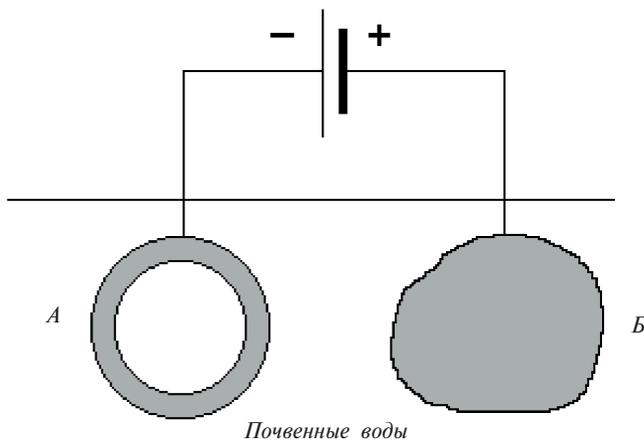


Рис. 27. **Схема катодной защиты.**  
*А – конструкция; Б – протектор*

### 15.3. Решение типовых задач по теме «коррозия металлов и методы защиты металлов от коррозии»

#### *Пример 1*

1. Склепаны два металла. Укажите, какой из металлов подвергается коррозии:

а) Mn – Al; б) Sn – Bi.

#### *Решение.*

а) Al в ряду напряжений находится перед марганцем и имеет более отрицательное значение стандартного электродного потенциала, поэтому при контакте этих двух металлов Al будет анодом, а Mn – катодом. Окисляться, т.е. подвергаться коррозии, будет алюминий.

б) В этом случае корродировать будет олово, т.к. в ряду напряжений оно расположено впереди висмута и, следовательно, является электрохимически более активным.

*Ответ: Al, Sn.*

#### *Пример 2*

2. Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль анодного покрытия: Pt, Al, Cu, Hg?

#### *Решение.*

Анодное покрытие – это нанесение на защищаемое изделие электрохимически более активного металла.

Из перечисленных металлов электрохимически более активным (по сравнению со свинцом) является алюминий (*см. ряд напряжений металлов*).

*Ответ: Al.*

#### *Пример 3*

3. Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль катодного покрытия: Ti, Mn, Ag, Cr?

#### *Решение.*

Катодное покрытие – это нанесение на защищаемое изделие электрохимически менее активного металла.

Из перечисленных металлов электрохимически менее активным (по сравнению со свинцом) является серебро (*см. ряд напряжений металлов*).

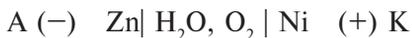
*Ответ: Ag.*

**Пример 4**

4. Укажите продукт коррозии при контакте Zn – Ni в нейтральной среде.

*Решение.*

При контакте двух металлов различной электрохимической активности возникает гальванический элемент. В нейтральной среде его схема выглядит следующим образом:



Так как цинк электрохимически более активен (см. ряд напряжений металлов), он будет окисляться (корродировать). На никеле будет протекать восстановительный процесс (в нейтральной среде – кислородная деполяризация):



Продукт коррозии – Zn(OH)<sub>2</sub>.

*Ответ: Zn(OH)<sub>2</sub>.*

**Пример 5**

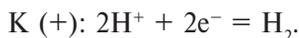
5. Укажите продукт коррозии при контакте Zn – Ni в кислой среде (HCl).

*Решение.*

При контакте двух металлов различной электрохимической активности возникает гальванический элемент. Его схема для кислой среды раствора:



Так как цинк электрохимически более активен (см. ряд напряжений металлов), он будет окисляться (корродировать). На никеле будет протекать восстановительный процесс (в кислой среде – водородная деполяризация):



Продукт коррозии : ZnCl<sub>2</sub>.

*Ответ: ZnCl<sub>2</sub>.*

**Ключевые слова.**

Коррозия, химическая, электрохимическая, атмосферная коррозия, плотная окисная пленка, эмалирование, цинкование.

**Контрольные вопросы:**

1. Что такое коррозия?
2. Как происходит атмосферная коррозия?
3. Какие существуют способы борьбы с коррозией?
4. Каковы особенности электрохимической коррозии?
5. Какая разница между химической и электрохимической коррозией?
6. Какие факторы влияют на скорость химической коррозии?
7. Чем определяется выбор способа защиты металла от коррозии? Что такое ингибитор?
8. Чем ингибитор отличается от катализатора?

## 16. УГЛЕРОД. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

---

---

### 16.1. Углерод. Органические соединения

#### **Основные положения теории химического строения органических соединений.**

Органическими соединениями называются вещества, в состав которых входит углерод.

В развитии химии органических соединений больше значение имела теория химического строения, разработанная в 1861 г. Бутлевым. Теория химического строения – это учение о взаимной связи, расположении и взаимном влиянии атомов в молекулах органических веществ.

Основные положения теории химического строения:

Каждое вещество имеет определенное, свойственное ему химическое строение т.е. в молекулах веществ – атомы соединены друг с другом в строго определенной последовательности.

Атомы, находящиеся в молекуле, как связанные непосредственно, так и связанные через другие атомы, оказывают друг на друга взаимное влияние.

Свойства вещества зависят от порядка соединения атомов в молекулах и от их влияния друг на друга.

Химическое строение вещества может быть установлено в результате изучения его химических превращений и, наоборот, по строению данного вещества можно судить о его химических свойствах.

**Предельные углеводороды. Гомологический ряд метана.** Углеводороды – это органические соединения, состоящие из двух элементов – углерода и водорода. Таких соединений очень много. Алканы – название предельных углеводородов по международной номенклатуре. Парафины – исторически сохранившееся название предельных углеводородов (лат *paraffin affinis* – малоактивный). По сравнению с другими углеводородами они относительно менее активны. Нам уже известно строение молекул углеводородов метана  $\text{CH}_4$ , про-

пана  $C_3H_8$ , бутана  $C_4H_{10}$ . В молекулах этих соединений все валентные связи углерода и водорода полностью насыщены. Углеводороды с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ , которые не присоединяют водород и другие элементы, называются предельными углеводородами, или алканами (парафинами). В общей формуле буква  $n$  – целое число, показывающее, сколько атомов углерода содержится в молекуле данного углеводорода.

Так, например, в молекуле углеводорода декана содержится 10 атомов углерода.

Его молекулярная формула  $C_{10}H_{2 \cdot 10 + 2}$ , т.е.  $C_{10}H_{22}$ .

Простейшим представителем предельных углеводородов является метан. Строение молекулы метана. Молекулярная формула метана  $CH_4$ . Так как атом углерода имеет большую электроотрицательность (2,5), чем водород (2,1) то в молекуле метана происходит незначительное смещение общих электронных пар в сторону атома углерода.

Однако такая формула не отражает пространственного строения молекулы. Чтобы это показать, необходимо вспомнить о формах электронных облаков и размещении электронов по энергетическим уровням и подуровням.

*Гомологический ряд метана.* Существует много углеводородов, сходных с метаном, т.е. гомологов метана (греч. «гомолог» – сходный). В их молекулах имеются два, три, четыре и более атомов углерода. *Каждый последующий углеводород отличается от предыдущего группой атомов  $CH_2$ .*

Например, если мысленно к молекуле метана  $CH_4$  добавить группу  $CH_2$  (группу  $CH_2$  называют гомологической разностью), то получается следующий углеводород ряда метана – этан  $C_2H_6$  и т.д.

*Нахождение в природе.* Простейший представитель предельных углеводородов – метан – образуется в природе в результате разложения остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха.

Этим объясняется появление пузырьков газа в заболоченных водоемах. Иногда метан выделяется из каменноугольных пластов и накапливается в шахтах. Метан составляет основную массу природного газа (80–97%). Он содержится и в газах, выделяющихся при добыче нефти.

*Физические свойства.* Метан — газ без цвета и запаха, почти в 2 раза легче воздуха, мало растворим в воде. Этан, пропан, бутан при нормальных условиях — газы, от пентана до пентадекана — жидкости, а следующие гомологи — твердые вещества. Пропан и бутан под давлением могут находиться в жидком состоянии и при обыкновенной температуре.

*С увеличением относительных молекулярных масс предельных углеводородов закономерно повышаются их температуры кипения и плавления.*

### **Непредельные углеводороды. Гомологический ряд этилена.**

Этилен. Гомологи этилена. Углеводороды ряда этилена по международной номенклатуре называют алкенами. Молекулярная формула этилена  $C_2H_4$ .

Следовательно, в отличие от предельных углеводородов в молекулах которых между атомами углерода имеется *одинарная связь*, в молекулах углеводородов ряда этилена между атомами углерода имеется *двойная связь*.

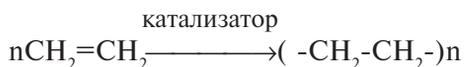
Поэтому углеводородам ряда этилена можно дать следующие определение:

Углеводороды с общей формулой  $C_nH_{2n}$ , в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь, называются углеводородами ряда этилена или алкенами.

*Физические свойства.* Этилен — бесцветный газ, почти без запаха, немного легче воздуха, плохо растворим в воде.

Химические свойства этилена и его гомологов в основном определяются наличием в их молекулах двойной связи. Для них характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации.

*Реакции полимеризации.* При повышенной температуре, давлении и в присутствии катализаторов молекулы этилена соединяются друг с другом вследствие разрыва двойной связи. В упрощенном виде эту реакцию можно отразить так:



Полиэтилен (политен) — соединение с массой, выражаемой десятками и сотнями тысяч атомных единиц массы.

Процесс соединения многих одинаковых молекул в более крупные называется реакцией полимеризации.

Полимерные материалы получают все более широкое применение в строительстве, так как они имеют ряд несомненных преимуществ перед другими строительными материалами. Они обладают малой по сравнению с металлами плотностью и относительно высокой прочностью, что позволяет создавать эффективные элементы конструкций. Полимеры отличаются хорошими теплоизоляционными свойствами, стойки к действию кислот, щелочей и других химических соединений.

Многие полимеры водонепроницаемы, обладают большой стойкостью к истиранию. Для них характерна высокая технологичность, позволяющая получать разнообразные изделия. Полимеры легко обрабатываются механическими методами, легко свариваются и склеиваются.

Наряду с этим полимеры имеют ряд существенных недостатков, таких как низкая стойкость при нагревании, повышенная ползучесть, высокий коэффициент термического расширения, способность воспламеняться и гореть. Некоторые полимеры могут выделять в окружающую среду вредные вещества.

В настоящее время полимеры получили распространение в строительстве в качестве материалов ограждающих и несущих конструкций, для отделки стен и покрытия полов, тепло- и звукоизоляционных материалов, для изготовления санитарно-технических изделий, красок, клеев, лаков. Рассмотрим некоторые особенности полимеров и основные их виды, используемые в строительстве.

## **16.1. Состав и строение полимеров.**

### **Виды полимеров**

Полимерами (от греческого «поли» — много, «мерос» — часть, доля) называют природные или синтетические соединения, молекулы которых состоят из большого количества повторяющихся групп атомов, соединенных химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи, или пространственные группы.

В зависимости от состава выделяют неорганические, элементоорганические и органические полимеры.

**Неорганические полимеры** не содержат в своем составе углерода. Их цепи состоят из атомов кремния, германия или других элементов, связанных между собой непосредственно (полисиланы, полигерманы) или через атомы кислорода (аморфный диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ , поликремневые кислоты, силикатные стекла и т.д.).

**Элементоорганические соединения** в составе цепей содержат как атомы углерода, так и других элементов (кремния, алюминия и т.д.). При этом главная цепь может быть составлена атомами этих элементов, а боковые группы содержат атомы углерода. Главная цепь может состоять из атомов углерода, в этом случае в боковых цепях содержатся атомы других элементов. Примером элементоорганических полимеров являются достаточно распространенные кремнийорганические соединения.

**Органические полимеры** содержат в главной и боковых цепях атомы углерода. В состав этих соединений, кроме того, входят и атомы других элементов: водорода, кислорода, азота, серы, галогенов и т.д. Молекулы полимеров могут быть большими по размеру. Молекулярная масса их достигает сотен тысяч и даже миллионов единиц.

Вещества, имеющие молекулярную массу более 5000, принято называть *высокомолекулярными соединениями*. К числу низкомолекулярных относятся вещества с молекулярной массой менее 500. Если же молекулярная масса веществ составляет от 500 до 5000, то их называют *олигомерами*.

В строительстве обычно имеют дело с органическими полимерами, которые в основном и будут рассматриваться далее.

Исходные вещества, из которых получают полимеры, называют *мономерами*. Полимеры, молекулы которых построены из одинаковых звеньев, называют гомополимерами. Если же молекулы содержат несколько типов мономерных звеньев, соединения называют *сополимерами*.

Линейные, разветвленные, сетчатые полимеры. Мономерные звенья в молекуле полимера могут быть соединены различным образом.

Обозначим мономерное звено символом  $-A-$  и рассмотрим различные виды соединений таких звеньев в макромолекулы.

Если мономерные звенья образуют длинную цепь:

...—А—А—А—А—А—..., полимеры называют линейными. Если имеются боковые ответвления от главной цепи, полимеры называют разветвленными:

Если макромолекулы соединены между собой поперечными химическими связями в трехмерную сетку, полимеры называют *сетчатыми* или *пространственными*:

Характерными особенностями полимеров, определяемыми их строением, являются следующие. Отдельные звенья полимерной цепи могут достаточно легко поворачиваться друг относительно друга с сохранением валентного угла между атомами углерода, равного 109°28'. Это обуславливает гибкость молекул и высокую деформационную способность полимеров в целом.

Второй характерной особенностью является наличие двух типов связей в полимерах. Химическая связь между атомами в их цепях отличается высокой прочностью (более 100 кДж/моль). Молекулы же между собой в линейных полимерах связаны значительно слабее — энергия связи меньше почти на 2 порядка, то есть в 100 раз. Это определяет изменение свойств полимеров по мере повышения температуры.

**Фазовые и физические состояния полимеров.** Для полимеров характерно аморфное состояние, хотя при определенных условиях некоторые из них могут иметь кристаллическое строение. Находящиеся в аморфном состоянии полимеры могут быть в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Рассмотрим изменение деформации полимеров в зависимости от температуры — термомеханическую кривую при действии внешних нагрузок.

Изменение деформации аморфных полимеров в зависимости от температуры: I — область стеклообразного состояния; II — область высокоэластического состояния; III — область вязкотекучего состояния.

При низких температурах (ниже температуры стеклования  $T_{ст}$ ) полимеры находятся в *стеклообразном* состоянии. При этом проявляются только колебания атомов вблизи положения равновесия. В целом же молекулы полимеров и их отдельные звенья не перемещаются.

Механические свойства полимера в таком состоянии аналогичны свойствам упругого тела. Если температура полимера превышает

температуру стеклования  $T_{ст}$ , то отдельные звенья макромолекул могут совершать колебательные движения. В результате этого макромолекулы получают возможность изгибаться.

Полимер переходит в *высокоэластическое состояние* (рис. 20), для которого характерны значительные обратимые деформации. Так как перемещение звеньев макромолекул осуществляется не мгновенно, то для установления равновесного состояния требуется определенное время, то есть деформация полимеров в высокоэластическом состоянии имеет релаксационную природу.

Высокоэластическое состояние полимеров наблюдается в интервале от температуры стеклования  $T_{ст}$  до температуры текучести  $T_{тек}$ .

При нагреве полимера выше температуры текучести  $T_{тек}$  могут разрываться достаточно слабые связи между макромолекулами, которые получают возможность перемещаться друг относительно друга. Полимер переходит в вязкотекучее состояние, для которого характерны большие необратимые деформации.

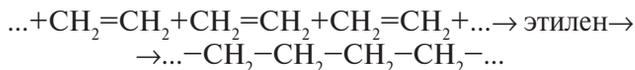
## 16.2. Получение синтетических полимеров

Для получения синтетических полимеров используются два основных метода – полимеризация и поликонденсация.

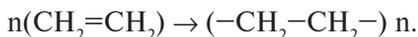
**Полимеризация** – это процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономера. При этом побочные продукты не выделяются.

В реакцию полимеризации вступают мономеры, которые имеют кратные связи в молекулах (двойные и тройные) или неустойчивые (раскрывающиеся) циклы.

Так, реакцию получения полиэтилена при полимеризации этилена  $CH_2=CH_2$  можно представить в виде:



полиэтилен или в сокращенной форме:



Путем полимеризации получают такие распространенные в строительстве полимеры, как полиэтилен, поливинилхлорид, полисти-

рол, полиизобутилен, полиакрилаты и др. Около 3/4 всех полимеров в настоящее время получают полимеризацией (цепной и ступенчатой).

Цепная полимеризация, как и другие цепные реакции, включает 3 стадии: зарождение цепи, её продолжение (рост) и обрыв. Зарождение цепи осуществляется в результате образования активных центров при взаимодействии с мономером инициатора или катализатора реакции.

В качестве активных центров при цепной полимеризации могут выступать свободные радикалы, то есть электронейтральные частицы, которые имеют один или два неспаренных электрона; положительно или отрицательно заряженные ионы и ион-радикалы. В зависимости от вида активных центров различают *радикальную* или *ионную* полимеризацию

При цепной реакции промежуточные вещества нестабильны. Макромолекулы быстро увеличиваются до конечных размеров.

В промышленности полимеризацию осуществляют в блоке (массе мономера без растворителей), растворе, эмульсии или суспензии. При блочной полимеризации получают твердый полимер или его расплав, при полимеризации в растворе образуется осадок полимера или его раствор.

При полимеризации в эмульсии получают дисперсию полимера в воде (латекс).

**Поликонденсация** – ступенчатый процесс образования макромолекул полимеров, в отличие от цепной реакции при полимеризации. В большинстве случаев поликонденсация сопровождается выделением низкомолекулярных веществ. Строение звеньев макромолекул, как правило, отличается от строения исходных мономеров вследствие отмеченного образования низкомолекулярных веществ. На отдельных стадиях реакции могут быть выделены промежуточные соединения.

В качестве примера поликонденсации можно рассмотреть взаимодействие фенола ( $C_6H_5OH$ ) с формальдегидом ( $CH_2=O$ ).

**Ключевые слова.**

*Углерод, органические соединения, витализм, Бутлеров, теория химического строения, ациклические, изо циклические, гетероциклические соединения, бензольное кольцо.*

**Контрольные вопросы:**

1. В чем сущность теории химического строения А.М. Бутлерова?
2. На какие 3 группы подразделяются органические вещества.
3. На какие 2 ряда делятся изоциклические соединения?
4. Какие соединения называют гетероциклическими?
5. Что обозначают структурные формулы?
6. Приведите примеры, характеризующие взаимное влияние атомов.
7. Какие вещества называются изомерами?
8. Какие соединения называются гетероциклическими?

---

---

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Республики Узбекистан Ш.М.Мирзиёев «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».
2. Конституция Республики Узбекистан. – Т.: Узбекистан, 2009.
3. Закон Республики Узбекистан «Об образовании» //Гармонично развитое поколение – основа прогресса Узбекистана.– Т.: Шарк, 1998.
4. Национальная программа по подготовке кадров //Гармонично развитое поколение – основа прогресса Узбекистана. – Т.: Шарк, 1998.
5. Постановление Президента РУз от 13.04.2011 г. №ЗРУ-280 «Об информационно библиотечной деятельности» [http:// infolib.uz/ru/info](http://infolib.uz/ru/info)
6. Закирова Ф. WEB 2,0 – инновация в образовании //Ж. Весник ТАТУ 2012. №2. С. 101-103.
7. Shriver and Atkins' //«Inorganic Chemistry», Fifth Edition© 2014 ISBN 978-1-42-921820-7 P-851. Published in Great Britain by Oxford University Press
8. *Решетников Т.Е.* Нетрадиционная технологическая система подготовки учителей: Рождение мастера. – М.: СПб.2013– 46с.
9. *Васильева И.А., Осипов Е.М., Петрова Н.Н.* Психологические аспекты применения информационных технологий//Вопросы психологии. 2002.-№3
10. *Аганов О.И.* Интерактивное обучение. – М.: Слово, 2001.54с.
11. *Сидикова Т.Д.* Применение информационных технологий в процессе обучения дисциплин химии. Сборник статей международной научно-технической конференции. 21-22 май, 2015г.
12. *W.Skalmowski* Chemia materiaów budowlanych. Arkady. Warszawa 1971.
13. *Taniewski M.:* Chemia jest nauk? interdyscyplinarn? i ma ogromne znaczenie w wielu dziedzinach. Chemik 2010, 5, 327-336.
14. *Dr.Ashleigh, J.Fletcher* Chemistry in building © 2012 ISBN 978-87-403-0249-3.
15. Lech CZARNECKI – Department of Construction Materials Engineering, Faculty of Civil «Chemistry builds up» Engineering, Warsaw

University of Technology, Warsaw Please cited as: CHEMIK 2010, 64, 9, 573-582.

16. *F. Albert Cotton Robert A. Welch Distinguished Professor of Chemistry Texas A and University College Station, Texas, USA., Geoffrey Wilkinson Professor of Inorganic Chemistry Imperial College of Science and Technology University of London, England «BASIC INORGANIC CHEMISTRY» JOHN WILEY & SONS, INC. New York London Sydney Toronto 2000.*

17. *C. Chambers, B.Sc., Ph.D., A.R.I.C. Senior Chemistry Master, Bolton School A. K. Holliday, Ph.D., D.Sc., F.R.I.C. Professor of Inorganic Chemistry, he University of Liverpool © Butterworth & Co (Publishers) Ltd 1990.*

18. *Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2003.*

19. *Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 2012.*

20. *Курс общей химии под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высшая школа, 2012.*

21. *Коровин Н.В., Мигулин Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. М.: Высшая школа, 1990.*

22. *Левин Г. Е., Райцман Г.А. Практикум по общей химии. – М.: Высшая школа, 2000.*

#### **Интернет ресурсы:**

23. [www.gov.uz](http://www.gov.uz) – Ўзбекистон Республикасининг давлат портали.

24. [www.fan.uz](http://www.fan.uz).

25. [www.Akademi.uz](http://www.Akademi.uz)

26. [www.Ziyonet](http://www.Ziyonet)

27. <http://www.uroki.net>

28. <http://www.chemnet.ru>

29. <http://www.edu.yar.ru>

30. <http://www.websib.ru>

31. <http://www.him.1september.ru><http://www.himhelp.ru>

## Сведения об элементах и их соединениях

Таблица 1.

Стандартные термодинамические характеристики  
некоторых веществ

<b>Вещество</b>	$\Delta H^{\circ}_f, 298$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_f, 298$ кДж/моль	<b>S<sup>°</sup>298</b> Дж/(моль·К)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1676	-1580	50,9
C (т)	0	0	5,74
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52	68	219,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-277	-175	160,7
CaCO <sub>3</sub> (т)	-1207	-1128	89
CaO (к)	-636	-603	40
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-239	-166,2	126,8
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	-50,79	186,19
CO (г)	-110,5	-137,14	197,54
CO <sub>2</sub> (г)	-394	-394,4	214
Fe (г)	0	0	27,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г)	-823	-740	87,9
H <sub>2</sub> (г)	0	0	130
H <sub>2</sub> O (г)	-242	-229	189
H <sub>2</sub> O (ж)	-286	-237	70
H <sub>2</sub> S (г)	-21	-33,8	206
HCl (г)	-93	-95,3	187
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т)	-1138	-1048	136
NaOH (т)	-427,8	-381,1	64,16
NH <sub>3</sub> (г)	-46	-16,7	193
NO (г)	90,37	86,71	210,62

NO <sub>2</sub> (r)	33	51,5	240,2
O <sub>2</sub> (r)	0	0	
SiO <sub>2</sub> (τ)	-908,3	-854,2	42,7
SO <sub>2</sub> (r)	-297	-300	248
SO <sub>3</sub> (r)	-395,2	-370,4	256,23
Zn (τ)	0	0	41,59
ZnO (τ)	-349	-318,2	43,5

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ															
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								
I	1 H водород 1,0079							2 He гелий 4,0026								
	3 Li литий 6,941	4 Be бериллий 9,01218	5 B бор 10,811	6 C углерод 12,011	7 N азот 14,0067	8 O кислород 15,9994	9 F фтор 18,9984	10 Ne неон 20,179								
			11 Na натрий 22,98977	12 Mg магний 24,305	13 Al алюминий 26,98154	14 Si кремний 28,0855	15 P фосфор 30,97376	16 S сера 32,066	17 Cl хлор 35,453	18 Ar аргон 39,948						
IV	19 K калий 39,0983	20 Ca кальций 40,078	21 Sc скандий 44,95591	22 Ti титан 47,88	23 V ванадий 50,9415	24 Cr хром 51,9961	25 Mn марганец 54,9380	26 Fe железо 55,847	27 Co кобальт 58,9332	28 Ni никель 58,69						
	37 Rb рубидий 85,4678	38 Sr стронций 87,62	39 Y иттрий 88,9059	30 Zn цинк 65,39	31 Ga галлий 69,723	32 Ge германий 72,59	33 As мышьяк 74,9216	34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,904	36 Kr криптон 83,80						
				47 Ag серебро 107,8682	48 Cd кадмий 112,41	49 In индий 114,82	50 Sn олово 118,710	51 Sb сурьма 121,75	52 Te телур 127,60	53 I йод 126,9045	54 Xe ксенон 131,29					
VI	55 Cs цезий 132,9054	56 Ba барий 137,33	57* La лантан 138,9055	72 Hf гафний 178,49	73 Ta тантал 180,9479	74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,207	76 Os осмий 190,2	77 Ir иридий 192,22	78 Pt платина 195,08						
	79 Au золото 196,9665	80 Hg ртуть 200,59	81 Tl таллий 204,383	82 Pb свинец 207,2	83 Bi висмут 208,9804	84 Po полоний 208,9824	85 At астат 210,9871	86 Rn радон 222,0176	109 Mt мейтнерий 268	110 Ds дармштадтий 271						
											87 Fr франций 223,0197	88 Ra радий 226,0754	89** Ac актиний 227,0278	90 Th торий 232,0377	91 Pa протактиний 231,03688	92 U уран 238,02891



РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И  
ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Вещество Катион	OH <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> CO
H <sup>+</sup>		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р
K <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Na <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Ag <sup>+</sup>	-	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	-	Н	М
Ba <sup>2+</sup>	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Р
Ca <sup>2+</sup>	М	Р	Н	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Р
Mg <sup>2+</sup>	Н	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Р	Н	Н	Н	Р
Zn <sup>2+</sup>	Н	Р	М	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	-	Н	Р
Cu <sup>2+</sup>	Н	Р	Р	Р	Р	-	Н	Н	Р	-	-	Н	Р
Co <sup>2+</sup>	Н	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	-	Н	Р
Hg <sup>2+</sup>	-	Р	-	Р	М	Н	Н	-	Р	-	-	Н	Р
Pb <sup>2+</sup>	Н	Р	Н	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р
Fe <sup>2+</sup>	Н	Р	М	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Р
Fe <sup>3+</sup>	Н	Р	Н	Р	Р	-	-	-	Р	-	-	Н	Р
Al <sup>3+</sup>	Н	Р	М	Р	Р	Р	-	-	Р	-	-	Н	М
Cr <sup>3+</sup>	Н	Р	М	Р	Р	Р	-	-	Р	-	-	Н	Р
Sn <sup>2+</sup>	Н	Р	Н	Р	Р	М	Н	-	Р	-	-	Н	Р
Mn <sup>2+</sup>	Н	Р	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Р

Р - растворимо М - малорастворимо (< 0,1 М) Н - нерастворимо  
(< 10<sup>-4</sup> М) - - не существует или разлагается водой

Таблица 4

## Стандартные электродные потенциалы

Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал $E^\circ$ при 25 °C, В
$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$	-3,045
$\text{Rb}^{++} + e \rightarrow \text{Rb}$	-2,925
$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$	-2,924
$\text{Cs}^+ + e \rightarrow \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ca}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-1,663
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ti}$	-1,630
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$	-1,179
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}$	-0,037
$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Bi}$	0,215
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	0,337
$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	0,850
$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}$	1,188
$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	1,692

## Глоссарий

<b>Рус тилида</b>	<b>Ўзбек тилида</b>	<b>Инглиз тилида</b>
Аллотропия	Аллотропия	Allotrofiya
Алмаз	Олмос	Diamond
Амфотерные оксиды	Амфотер оксидлар	Amphoteric oxides
Анионы	Анионлар	Anions
Анод	Анод	Anodes
Атом	Атом	Atom
Бертолоиды	Бертолидлар	Bertollids
Безразличные оксиды	Индифферент оксидлар	Indifferent oxides
Валентность	Валентлик	Valence
Вещество	Модда	Substance
Восстановление	Қайтарилиш	reducing
Гальванический элемент	Галваник элемент	Galvanic element
Галоген	Галогенлар	halogen
Гидратированных ионов	Гидратланган ионлар	Hydrated ions
Гидролиз	Гидролиз	hydrolysis
Гипс	Гипс	Gypsum
Гранит	Гранит	Granite
Группа(ОН)	(ОН) гуруҳи	(ОН) group
Динамическое равновесие	Динамик мувозанат	Dynamic equilibrium
Диполь	Диполь	dipole
Дирадикал	Дирадикал	Diradical
Дисперсная фаза	Дисперс фаза	Dispersed phase

Дисперсионная среда	Дисперсион муҳит	Dispersion environment
Диссоциация	Диссоциланиш	Dissociation
Диффузия	Диффузия	Diffusion
Доломит	Охактош	Dolomite
Диоксид серы	Сульфид ангидрид –	Sulfur dioxide
Донорно – акцепторные ковалентные связи	Донор – акцептор ковалент боғланиш	Covalently bound to the donor acceptor
Диоксид	Ангидрид	Dioxide
Жесткая вода	Қаттиқ сув	Hard water
Изотопы	Изотоплар	Isotopes
Изобар	Изобарлар	Izobar
Ион –	Ион –	Ion
Индикаторы	Индикаторлар	indicators
Ингибиторы	Ингибитор	Inhibitors
Иона гидроксония	Гидроксоний ион	Hydronium ion
Ионная связь	Ион боғланиш	Ion link
Ионное произведение воды –	Сувнинг ион кўпайтмаси	Ionic product of water
Катализатор	Катализатор	Catalyst
Карналит	Карналит	Karnalit
Каинит	Каинит	Kain
Каталитические реакции	Каталитик реакциялар –	Catalytic reactions
Каллория	Каллория	Kalloriya
Катод	Катод	Catodes
Квантовые числа	Квант сонлари	Quantum numbers
Кислота	Кислоталар	acid

Кислород	Кислород	Oxygen
Кислые соли	Нордон тузлар	Acid salts
Катионы	Катионлар	Cations
Комплексные соли	Комплекс тузлар	Complexsalts
Концентрация	Концентрация	Concentration
Ковалентные связи	Ковалент боғланиш	Covalent bonds
Ковалентная длина связи	Ковалент боғузузлиги	Covalent bond length
Криолит	Криолит	Kriolit
Магнитное квантовое число	Магнит квант сон	Magnetic quantum number
Масса вещества,	Модданинг массаси	The weight of the substance
Массовый эффект гербисидлар	Ёппасига таъсир этувчи гербисидлар	Mass effect gerbisidlar
Моль	Моль	Mol
Молярная масса	Моляр масса	The molar mass
Молярная концентрация	Моляр концентрация	Molar concentration
Моляльная концентрация	Моляль концентрация	Molal consentrasiya
Нанометр	Нанометр	Nanometer
Необратимые реакции	Қайтмас реакциялар	Irreversible reactions
Неэлектролиты	Электролитмаслар	Noelektrolite
Нормальные условия	Нормал шароит	normal conditions
Обратимые реакции	Қайтар реакциялар	Reversible reactions
Однородна	Гомоген	Homogeneous
Озон	Озон	Ozone
Окисление	Оксидланиш	oxidation

Окислитель	Оксидловчи	oxidizer
Оксиды	Оксидлар	Oxides
Основные соли	Асосли тузлар	Basic salts
Орбитальный	Орбитал	orbital
Орбитальное квантовое число	Орбитал квант сон	The orbital quantum number
Основания	Асослар	grounds
Относительная атомная масса	Атомнинг нисбий массаси	The relative atomic mass
Реакция нейтрализация	Нейтралланиш реакцияси	Neutralization reaction
Плавиковая кислота	Плавик кислота	Fluorspar acid
Простое вещество	Оддий модда	Simple substance
Протон	Протон	Proton
Радиоактивные элементы	Радиоактив элементлар	Radioactive elements
Растворимость	Эрувчанлик	Solubility
Растворенная жидкая масса	Эриган модда массаси	The molten liquid mass
Сера	Олтингугурт	Sulfur
Серная кислота	Сулфит кислота	Sulfuric acid
Сероводород	Водород сульфиде	Hydrogen sulphide
Спиновое квантовое число	Спин квант сон	Spin quantum number
Система	Система	system
Сложное вещество	Мураккаб модда	Complex substance
Смещение равновесий	Мувозанатнинг силжиши	To shift the balance
Соли	Тузлар	Salts
Сольватация	Салватланиш	solvate

Средние соли	Ўрта тузлар	Average salts
Степень окисления	Оксидланиш даражаси	The level of oxidation
Сульфиды металлов	Метал сульфидлари	Metal sulfides
Сульфат ангидрита	Сульфат ангидрит	Sulfate anhydrite
Суспензия	Суспензия	Suspension
Тепловой эффект	Иссиқлик эффекти	The effect of heat
Трансуран элементы	Трансуран элементлар	Transuran elements
Тяжелые шпаты	Оғир шпат	Heavy sleepers
Углерода	Углерод	Carbon
Углекислый газ	Углерод диоксид	Carbon dioxide
Уровень энергетический	Энергетик поғона	the energy level
Фаза	Фаза	Phase
Фтор аппатит	Фтор аппатит	Fluorine appatit
Химический элемент	Кимёвий элемент	Chemical element
Химическая связь	Кимёвий боғланиш	chemical link
Химическая скорость	Кимёвий тезлик	Chemical speed
Химическая кинетика	Кимёвий кинетика	Chemical kinetics
Хлорид магния	Магний хлорид	Magnesium chloride
Хлорная известь	Хлорли оҳак	Chlorinated lime
Электроотрицательность	Электроманфийлик	Elektronegativy
Энергия активации	Фаолланиш энергияси	Active energy
Эквивалент	Эквивалент	Equivalent
Экзотермический	Экзотермик	Exothermic
Эндотермический	Эндотермик	Endothermic
Эффективная зарядка	Эффектив зарядлар	Effective charging

Ядерные силы	Ядро кучлари	Nuclear forces
Ядерные реакции	Ядро реакциялар	Nuclear reactions
Экзотермический	Экзотермик	Exothermic
Электролиз	Электролиз	electrolysis
Эндотермический	Эндотермик	Endothermic
Электролит	Электролитлар	Electrolyte
Эмульсия	Эмульсия	Emulsion

---

---

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция 122  
Активации энергия 102  
Алюотермия 80  
Акцептор 68  
Амфотерность 77  
Анод 161  
Атом 50  
– атомный орбиталь (АО) 50  
– электрон 55  
– конфигурация электрона 60  
– принцип Паули 61
- Биополимеры 215  
– природные полимеры 218  
– модефицированные полимеры 218  
– синтетические полимеры 221
- Валентность 65  
– валентные электроны 65
- Вода 110  
– состав воды 110  
– жесткость воды 116  
– степень жесткости 119  
– методы устроения жесткости 120
- Водородный показатель (рН) 136  
Восстановители 148  
Высокомолекулярные соединения 214
- Гальванический элемент 161  
– электродный потенциал 158  
– реакция на аноде 162  
– реакция на катоде 162  
– электродвижущая сила 162
- Гидролиз  
– реакции между ионами 133  
– ионные уравнения 133  
– ионное произведение воды 135  
– ионное произведение воды 135  
– водородный показатель 136  
– гидролизующиеся по катиону 138  
– гидролизующиеся по аниону 138
- Гетерогенные дисперсные системы 122  
Гибридизация атомных орбиталей 61
- Давление осмотическое 123  
Дисперсная система 122  
Диссоциация электролитов 127  
– степень диссоциации 128  
– константа диссоциации 128
- Доменный процесс 82
- Закон  
– стехеометрия 29  
– действия масс (ЗДМ) 102  
– периодический 61

- закон Рауля 123
- закон электролиза (Фарадея) 174
  
- Индикаторы 136
  - кислотно-щелочная среда 137
- Ингибиторы 210
- Искусственные полимеры 221
  
- Катодная защита 210
- Катализаторы 102
- Каучук 215
- Квантовые числа 55
  - главное квантовое число 55
  - орбитальное квантовое число 56
  - магнитное квантовое число 56
  - спиновое квантовое число 56
- Коррозия 201
  - химическая коррозия 206
  - электрохимическая коррозия 207
  - защита металлов от коррозии 209
  - катодная защита 210
  - протекторная защита 211
  - защитные покрытия 209
  
- Лавсан (терилен, дакрон) 221
- Линейные полимеры 221
  
- Макромолекула 21
- Металлическая связь 72
- Металлы 77
  - коррозия 209
  - основные способы получения 80
  - физические свойства 87
  - химические свойства 89
  
- Нейтрон 61
- Неэлектролиты 127
- Никелирование и лужения 209
- Окислитель 148
- Оксиды 26
  - основные оксиды 27
  - кислотные оксиды 27
  - мафотерные оксиды 27
- Орбиталь электронная 61
- Осмоз 123
  
- Пластмассы 221
- Поливинилхлорид 215
- Полимеры 215
  - классификация 215
  - метод получения 221
  - полимеризация 221
  - поликонденсация 218
  - полимеры 215
  - полипропилен 222
  - полиэтилен 222
- Полярные молекулы 68
- Правило Вант Гоффа 102
- Правило Хунда 50
- Природные полимеры 218
- Принцип Ле-Шателье 138
- Принцип Паули 61
  
- Растворимость веществ 122
- Растворитель 123
- Расворитель 122

Растворы 122, 123

- насыщенный раствор 124
- концентрация растворов 125

Связь химическая 65

- ионная (электровалентная) 70
- ковалентная 65
- водородная 71
- металлическая 72

Соли 21

- классификация 29
- гидролиз 138

Сплавы 90

- диаграмма состояния 92
- свойства 95

Суспензия 122

Температурный коэффициент скорости реакции 102

Температура

- замерзания воды 111
- кипения воды 111

Углеводороды 215

- предельные 219
- непредельные 220

Щелочные металлы 89

– положение в периодической таблице

- химические свойства

## **НОБЕЛЕВСКИЕ ПРЕМИИ ПО ХИМИИ**

1. Нобелевские премии по 1901 Я.Х. Вант Гофф (Берлин). Открытие законов в области химической кинетики и осмотического давления.

2. 1902 Э.Г.Фишер (Берлин). Работы по синтезу Сахаров и пуринов.  
1903 С.А. Аррениус (Стокгольм). Создание теории электролитической диссоциации.

3. 1904 У. Рамзай (Университетский колледж, Лондон). Открытие инертных (благородных) газов в воздухе и определение их места в периодической системе элементов.

4. 1905 А. фон Байер (Мюнхен). Успехи в органической химии и химической индустрии благодаря работам по синтезу органических красителей и гидроароматических соединений.

5. 1906 А. Муассан (Париж). Получение химически чистого фтора, создание электродуговой печи.

6. 1907 Э. Бухнер (Берлин). Биохимические исследования и открытие ферментативных реакций без участия целостных клеток.

7. 1908 Э. Резерфорд (Манчестер). Исследования радиоактивного распада элементов и химии радиоактивных веществ.

8. 1909 В. Оствальд (Гроссботен). Работы по катализу и исследованию принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций.

9. 1910 О. Баллах (Геттинген). Пионерские работы в области алициклических соединений.

10. 1911 М. Склодовская-Кюри (Париж). Открытие элементов радия и полония, получение чистого радия, исследование его соединений.

11. 1912 В. Гриньяр (Нанси). Открытие так называемого реактива Гриньяра П. Сабатье (Тулуза). Открытие метода гидрирования органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов.

12. 1913 А. Вернер (Цюрих). Работы по строению молекул, заложившие основы химии координационных соединений.
13. 1914 Т.У. Ричарде (Гарвард). Точное определение атомных масс большого числа химических элементов.
14. 1915 Р.М. Вилынтеттер (Мюнхен). Исследования растительных пигментов, особенно хлорофилла.
15. 1916 Не присуждалась.
16. 1917 Не присуждалась.
17. 1918 Ф. Габер (Берлин-Далем). Синтез аммиака из составляющих его элементов.
18. 1919 Не присуждалась.
19. 1920 В. Нернст (Берлин). Работы в области термодинамики.
20. 1921 Ф. Содди (Оксфорд). Развитие химии радиоактивных веществ и исследование природы изотопов.
21. 1922 Ф.У. Астон (Кембридж). Изобретение масс-спектрографа и открытие с его помощью изотопов большого числа нерадиоактивных элементов; формулирование правила целых чисел.
22. 1923 Ф. Прегль (Грац). Разработка метода микроанализа органических соединений.
23. 1924 Не присуждалась.
24. 1925 Р. Зигмонди (Геттинген). Демонстрация гетерогенной природы коллоидных растворов с помощью методов, которые в настоящее время являются фундаментальными в коллоидной химии.
25. 1926 Т. Сведберг (Упсала). Работы в области дисперсных систем.
26. 1927 Г. Виланд (Мюнхен). Исследование строения желчных кислот.
27. 1928 А. Виндаус (Геттинген). Изучение строения стероидов и их связи с витаминами.
28. 1929 А. Гарден (Лондон) и Х. фон Эйлер-Хельпин (Стокгольм). ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРМЕНТАЦИИ Сахаров и ферментов, участвующих в этом процессе.
29. 1930 Г.Э. Фишер (Мюнхен). Исследования строения молекул гемоглобина и хлорофилла, синтез гема.

30. 1931 К. Бош, Ф. Бергиус (Гейдельберг). Разработка и применение в химии методов высокого давления.

31. 1932 И. Ленгмюр (Скенектади, Нью-Йорк). Открытия и исследования в области химии поверхностных явлений.

32. 1933 Не присуждалась.

33. 1934 Г.К. Юри (Колумбия, Нью-Йорк). Открытие тяжелого водорода (дейтерия).

34. 1935 Ф. Жолио-Кюри, И. Жолио-Кюри (Париж). Синтез новых радиоактивных элементов.

35. 1936 П. Дебай (Берлин-Далем). Исследования структуры молекул (дипольных моментов) и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах. 1937 У.Н. Хоурс (Бирмингем). Исследования углеводов и витамина С. 1937 П. Каррер (Мюнхен). Исследование каротиноидов и флавинов, а также витаминов А и В<sub>2</sub>.

36. 1938 Р. Кун (Гейдельберг). Изучение каротиноидов и витаминов.

37. 1939 А.Ф. Бутенандт (Берлин). Работы по половым гормонам. Л. Ружичка (Цюрих). Работы по полиметиленам и высшим терпенам.

38. 1940 Не присуждалась.

39. 1941 Не присуждалась.

40. 1942 Не присуждалась.

41. 1943 Д. Хевеши (Стокгольм). Применение изотопов в качестве индикаторов для изучения химических реакций.

42. 1944 О. Ган (Берлин-Далем). Открытие деления ядер тяжелых атомов.

43. 1945 А.И. Виртанен (Хельсинки). Исследования и разработки в агрохимии и химии питания, изобретение метода консервации кормов.

44. 1946 Дж.Б. Самнер (Корнелл). Первое получение фермента (урезазы) в кристаллическом виде. Дж. Нортроп и У.М. Стэнли (Принстон). Получение в кристаллическом виде ряда ферментов и вирусов.

45. 1947 Р. Робинсон (Оксфорд). Исследование растительных биологически важных природных веществ, особенно алкалоидов.

46. 1948 А.К. Тиселиус (Упсала). Разработка методов электрофоретического и адсорбционно-хроматографического анализа, их применение для разделения сывороточных белков.

47. 1949 У.Ф. Джиок (Беркли). Вклад в развитие химической термодинамики, в частности изучение свойств веществ при сверхнизких температурах.

48. 1950 О. Дильс (Киль) и К. Альдер (Кельн). Открытие и развитие метода диенового синтеза.

49. 1951 Э.М. Макмиллан и Г.Т. Сиборг (Беркли). Открытие и изучение трансурановых элементов.

50. 1952 А.Дж.П. Мартин (Лондон) и Р.Л.М. Синг (Баксбурн). Открытие метода распределительной хроматографии.

51. 1953 Г. Штаудингер (Фрейбург). Работы в области химии высокомолекулярных веществ.

52. 1954 Л. Полинг (Калифорнийский технологический институт, Пасадена). Исследование природы химической связи, выяснение структуры сложных веществ. 1955 В. Дю Виньо (Нью-Йорк). Изучение биологически важных соединений серы, первый синтез полипептидных гормонов.

53. 1956 С.Н. Хиншелвуд (Оксфорд) и Н.Н. Семенов (Москва). Исследование механизма химических реакций (цепные реакции).

54. 1957 А. Тодд (Кембридж). Синтез нуклеотидов и нуклеотидных коферментов.

55. 1958 Ф. Сенгер (Кембридж). Изучение структуры белков, установление строения молекулы инсулина.

56. 1959 Я. Гейровский (Прага). Открытие и развитие метода полярографического анализа.

57. 1960 У.Ф. Либби (Лос-Анджелес). Использование углерода-14 для разработки метода датирования в археологии, геологии и других отраслях науки.

58. 1961 М. Калвин (Беркли). Исследование химических превращений диоксида углерода при фотосинтезе.

59. 1962 Дж.К. Кендрю и М.Ф. Перуц (Кембридж). Установление строения глобулярных белков методом РСА.

60. 1963 К. Циглер (Мюльгейм, Рур) и Дж. Натта (Милан). Открытие в области химии и технологии полимеров.

61. 1964 Д. Кроуфут-Ходжкин (Оксфорд).
62. Установление методом рентгеноструктурного анализа строения биологически активных веществ.
63. 1965 Р.Б. Вудворд (Гарвард). Исключительный вклад в развитие органического синтеза.
64. 1966 Р.С. Малликен (Чикаго). Изучение химических связей и электронного строения молекул методом молекулярных орбиталей.
65. 1967 М. Эйген (Геттинген), Р.Дж. Р. Норриш (Кембридж) и Дж. Портер (Лондон). Изучение сверхбыстрых химических реакций импульсными методами.
66. 1968 Л. Онсагер (Йельский университет). Открытие соотношений взаимности, названных его именем, которые стали фундаментом термодинамики необратимых процессов.
67. 1969 Д.Х.Р. Бартон (Имперский колледж, Лондон) и О. Хассель (Осло). Развитие конформационного анализа и его применение в органической химии.
68. 1970 Л.Ф. Лелуар (Буэнос-Айрес). Открытие роли нуклеотидов в биосинтезе углеводов.
69. 1971 Г. Герцберг (Оттава). Исследования электронной структуры и строения молекул, особенно свободных радикалов.
70. 1972 К.Б. Анфинсен (Бетесда). Изучение рибонуклеазы, особенно взаимосвязи между аминокислотной последовательностью и биологически активной структурой. С. Мур и У.Х. Стайн (Рокфеллеровский институт, Нью-Йорк). Исследование связи между химической структурой и каталитической активностью рибонуклеазы.
71. 1973 Э.О. Фишер (Мюнхен) и Дж. Уилкинсон (Имперский колледж, Лондон). Работы по химии металлоорганических соединений сэндвичевой структуры.
72. 1974 П.Дж. Флори (Станфорд). Достижения в области теоретической и экспериментальной физической химии макромолекул.
73. 1975 Дж.У. Корнфорт (Суссекс). Стереохимия путей биосинтеза холестерина. В. Прелог (Цюрих). Стереохимия органических молекул и реакций.

74. 1976 У.Н. Липском (Гарвард). Труды по структуре бороводородов и вклад в изучение природы химической связи.

75. 1977 И. Пригожий (Брюссель). Вклад в термодинамику необратимых процессов.

76. 1978 П. Митчелл (Бодмин, Корнуолл). Исследование процесса переноса энергии в клетках и разработка хемиосмотической теории.

77. 1979 Г. Браун (Университет Пардю) и Г. Виттиг (Гейдельберг). Разработка новых методов синтеза бор- и фосфорсодержащих органических соединений.

78. 1980 П. Берг (Станфорд). Биохимия нуклеиновых кислот, в особенности рекомбинантных ДНК. У. Гилберт (Гарвард) и Ф. Сенгер (Кембридж). Установление нуклеотидной последовательности в молекулах нуклеиновых кислот.

79. 1981 К. Фукуи (Киото) и Р. Хоффман (Корнелл). Разработка теории протекания химических реакций.

80. 1982 А. Клуг (Кембридж). Работы по электронной микроскопии кристаллов и определение структуры нуклеопротеиновых комплексов.

81. 1983 Г. Таубе (Станфорд). Механизм переноса электрона в реакциях с участием комплексов металлов.

82. 1984 Р.Б. Меррифилд (Рокфеллеровский институт, Нью-Йорк). Разработка метода твердофазного химического синтеза.

83. 1985 ХА Хаугпман (Буффало, Нью-Йорк) и Дж. Карле (Вашингтон). Вклад в развитие методов определения кристаллических структур.

84. 1986 Д. Хершбах (Гарвард), Ян Ли (Беркли) и Дж. По- лани (Торонто). Исследование механизма и кинетики химических реакций.

85. 1987 Д. Крам (Лос-Анджелес), Ж.М. Лен (Страсбург) и Ч. Педерсен (Уилмингтон, Делавэр). Развитие химии макрогетероциклических соединений, способных к комплексообразованию.

86. 1988 И. Дайзенховер (Даллас, Техас), Р. Хубер (Мартинсрид) и Х. Михель (Франкфурт-на-Майне). Определение трехмерной структуры фотосинтетического реакционного центра.

87. 1989 С. Олтмен (Йельский университет) и Т. Чек (Боулдер, Колорадо). Открытие ферментативной активности рибонуклеиновых кислот.

88.1990 Э.Дж. Кори (Гарвард). Развитие теории и методов органического синтеза.

89.1991 Р. Эрнст (Федеральный политехнический институт, Цюрих). Вклад в развитие методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

90.1992 Р. Маркус (Калифорнийский технологический институт). Вклад в теорию о перемещении электронов в химических системах.

91.1993 К. Муллис (Ла Йолла, Калифорния). Открытие метода полимеразной цепной реакции.

92.1993 М. Смит (Университет Британской Колумбии). Разработка метода направленного мутагенеза и его применение для установления структуры белков.

93.1994 Дж.А. Ола (Университет Южной Калифорнии). Развитие химии карбокатионов.

94.1995 П. Крутцен (Институт химии Макса Планка, Майнц), М. Молина (Массачусетский технологический институт) и Ш. Роулэнд (Ирвин, Калифорния). Работы по химии атмосферы, в особенности исследование образования и разложения озона.

95.1996 Р. Кёрл (Университет Раиса, Техас), Х. Кроуто (Университет Суссекса) и Р. Смолли (Университет Раиса, Техас). Открытие новой формы углерода – фуллеренов.

96.1997 П. Бойер (Лос-Анджелес) и Дж. Уокер (Кембридж). Изучение строения и механизма действия фермента протон-транспортирующей аденозинтрифосфатазы. Е.Х. Скоу (Орхус). Изучение фермента натрий, калий – зависимой аденозинтрифосфатазы (так называемый натрий-калиевый насос).

## СОДЕРЖАНИЕ

### 1. ОСНОВЫ ХИМИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. Предмет химии в строительстве и ее значение.	
Основные понятия и законы химии.....	7
1.2.1. Закон сохранения массы веществ.....	16
1.2.2. Закон постоянства состава.....	17
1.2.3. Закон кратных отношений.....	17
1.2.4. Закон простых объемных отношений.....	18
1.2.5. Закон Авогадро.....	18
1.2.6. Закон эквивалентов.....	21
1.3. Решение типовых задач по теме.....	25
1.3.2. Нормальное условие для газового состояния вещества.....	28

### 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. Строение атома.....	34
2.2. Характеристика электронов квантовыми числами.....	39
2.3. История открытия периодической системы и периодического закона элементов.....	43
2.4. Электронная структура атомов и периодическая система элементов.....	44
2.5. Решение типовых задач по теме.....	46

### 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

3.1. Ковалентная связь. Способы образования ковалентной связи.....	49
3.2. Полярная и неполярная ковалентная связь.....	52
3.3. Ионная связь.....	54
3.4. Водородная связь.....	55
3.5. Металлическая связь.....	55
3.7. Решение типовых задач по теме «Строение атома и химическая связь».....	58

#### **4. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ**

4.1. Положение металлов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.....	61
4.2. Основные способы получения металлов.....	63
4.3. Физические свойства металлов.....	68
4.4. Химические свойства металлов.....	72

#### **5. СПЛАВЫ. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ**

5.1. Понятие о сплавах.....	75
5.2. Диаграмма состояния.....	77
5.3. Свойства сплавов.....	82
5.4. Решение типовых задач по теме.....	82

#### **6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

6.1. Кинетика химических реакций.....	87
6.2. Влияющие факторы на скорость химических реакций.....	89
6.3. Химическое равновесие.....	93
6.4. Решение типовых задач по теме «химическая кинетика и химическое равновесие».....	94

#### **7. ВОДА В ПРИРОДЕ. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ**

7.1. Вода в природе. Состав воды.....	98
7.2. Жесткость воды и пути ее образования.....	104
7.3. Степень жесткости воды.....	106
7.4. Пути устранения жесткости воды.....	107

#### **8. РАСТВОР. СВОЙСТВА РАСТВОРА КОНЦЕНТРАЦИЯ**

8.1. Концентрация растворов. Растворимость веществ.....	110
8.2. Процессы, сопровождающие растворение .....	111
8.3. Способы выражения состава растворов.....	113

#### **9. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ**

9.1. Вещества электролиты и не электролиты.....	116
---	-----

9.2. Степень диссоциации.....	117
9.3. Диссоциация оснований, кислот и солей.....	120

## **10. ИОННООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ**

10.1. Реакции между ионами.....	124
10.2. Ионное произведение воды.....	125
10.3. Водородный показатель .....	127
10.4. Гидролиз солей.....	128
10.5. Решение типовых задач по теме:.....	129

## **11. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**

11.1. Сущность реакции окисления-восстановления.....	134
11.2. Важнейшие окислители и восстановители классификация.....	139
11.3. Общие понятие. Составление уравнений окислительно-осстановительных реакций.....	139
11.4. Решение типовых задач.....	145

## **12. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

12.1. Электродные потенциалы и механизм их возникновения .....	149
12.2. Гальванические элементы.....	152
12.3. Принцип действия и электродвижущие силы гальванического элемента.....	154
12.4. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы металлов.....	157
13. Электролиз.....	158
13.1. Электролиз расплавов и растворов электролитов.....	163
13.2. Законы электролиза.....	166
13.3. Решение типовых задач по теме «Основы электрохимии».....	167

## **14. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА**

14.1. Неорганические вяжущие вещества.....	172
14.2. Известковые вяжущие вещества.....	174

14.3. Гидравлическая известь.....	177
14.4. Гипсовые вяжущие вещества.....	178
14.5. Магнезиальные вяжущие вещества.....	181
14.6. Портландцемент.....	182
14.7. Глиноземистый цемент.....	190

## **15. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА. ЗАЩИТА БЕТОНА ОТ КОРРОЗИИ**

51.1. Основные виды коррозии бетона.....	194
15.2. Коррозия металлов и методы защиты металлов от коррозии.....	198
15.2.1. Химическая коррозия.....	199
15.2.2. Электрохимическая коррозия.....	199
15.2.3. Защита металлов от коррозии.....	201
15.3. Решение типовых задач по теме «коррозия металлов и методы защиты металлов от коррозии».....	205

## **16. УГЛЕРОД. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ**

16.1. Углерод. Органические соединения.....	208
16.1. Состав и строение полимеров. Виды полимеров.....	211
16.2. Получение синтетических полимеров.....	214
Глоссарий.....	224

**Тахира Далиевна СИДИКОВА**

## **ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ**

*Учебник*

*Редактор Хошимжон Мурадов*

*Художественный редактор Мафтуна Ваххובה*

*Технический редактор Елена Толочко*

*Оператор Гульчехра Азизова*

Номер лицензии АИ № 163. 09.11.2009. Подписано в печать 18 сентября 2018 года. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Условных печатных листов 14,18. Учетно-издательских листов 14,25. Тираж 200 экз. Договор № 86—2018. Заказ № 43.

Отпечатано в отделе оперативной печати издательско-полиграфического творческого дома имени Чулпана Узбекского агентства по печати и информации. 100011, г. Ташкент, ул. Навои, 30.  
Телефон (371) 244-10-45. Факс (371) 244-58-55.