

**МИНИСТЕРСТВО СТРОИТЕЛЬСТВО РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ**



**КАФЕДРА «СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ХИМИЯ»**

**АБДУРАХИМОВ А.А.**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО КОМПЛЕКС**

**ПО ПРЕДМЕТУ «СТРОИТЕЛЬНАЯ ХИМИЯ»**



**Ташкент – 2021**

Учебно-методический комплекс по предмету “Строительная химия”-Ташкент.: ТАСИ, 2021. – 290 бет.

Учебно-методический комплекс состоит из теоретической части, практической части, лабораторных опытов, а также учебная программа, рабочая программа, глоссарий, тесты, раздаточные материалы, иностранной литературы (электронном варианте) и презентация.

В теоретической части приведен полное описание предмета по «Строительной химии» и лабораторно-практических занятий. В комплексе полностью приведены все необходимые материалы для изучения предмета.

Учебно-методического комплекса утверждена приказом Министерство высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан №331/р от «30» 06 2021 год (Приложение \_\_\_\_\_ приказа). Подготовлена на основе учебной программы «Строительная химия».

**Составитель:** Доцент кафедры “Строительные материалы и химия” ТАСИ, к.т.н., доцент Абдурахимов А.А.

**Рецензенты:**  
Т. Халиков УзНУ, заведующий кафедры «Органической химии», доктор химических наук, доцент.  
У. Мирзаев ТГТУ, доцент кафедры «Общей химии», кандидат химических наук, доцент. (турдош ОТМ).

Учебно-методического комплекса утверждена протоколом научно-методического совета Ташкентского архитектурно-строительного института. № 1 от «30» 08 2021 года

**Председатель научно-методического совета** \_\_\_\_\_ **А.Ў.Мирисаев**



<b>№</b>	<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>	<b>Стр.</b>
	<b>Учебно-методические материалы для каждого модуля</b>	
<b>Модуль № 1</b>	<b>Введение в предмет «Строительной химии». Основные классы неорганических соединений</b>	<b>3</b>
<b>Модуль №2</b>	<b>Основные законы химии .</b>	<b>14</b>
<b>Модуль №3</b>	<b>Строение Атома . Химическая связь</b>	<b>23</b>
<b>Модуль № 4</b>	<b>Термохимические процессы</b>	<b>45</b>
<b>Модуль №5</b>	<b>Скорость реакции и химическое равновесие</b>	<b>58</b>
<b>Модуль №6</b>	<b>Растворы. Растворы электролитов.</b>	<b>73</b>
<b>Модуль №7</b>	<b>Общие свойства металлов.</b>	<b>92</b>
<b>Модуль №8</b>	<b>Электрохимические процессы</b>	<b>104</b>
<b>Модуль №9</b>	<b>Элементы первой «А» группы их значение в строительстве</b>	<b>112</b>
<b>Модуль №10</b>	<b>Элементы второй «А» группы их значение в строительстве</b>	<b>117</b>
<b>Модуль №11</b>	<b>Элементы третьей «А» группы их применение в строительстве</b>	<b>123</b>
<b>Модуль №12</b>	<b>Элементы четвертой «А» группы их применение в строительстве</b>	<b>134</b>
<b>Модуль №13</b>	<b>Элементы восьмой «В» группы их применение в строительстве</b>	<b>233</b>
<b>Модуль №14</b>	<b>Высокомолекулярные соединения</b>	<b>242</b>
<b>Модуль №15</b>	<b>Вязующие вещества</b>	<b>252</b>
<b>2.</b>	<b>Модули самостоятельной работы</b>	<b>286</b>
<b>3.</b>	<b>Глоссарий</b>	<b>288</b>
<b>4.Приложения</b>	<b>Учебная программа</b>	<b>289</b>
<b>5.</b>	<b>Рабочая программа</b>	<b>297</b>
<b>6.</b>	<b>Раздаточные материалы (электронном варианте)</b>	
<b>7.</b>	<b>Тесты</b>	<b>307</b>
<b>8.</b>	<b>Описание лабораторных работ</b>	<b>316</b>
<b>9.</b>	<b>Иностранная литература (электронном варианте)</b>	
<b>10.</b>	<b>Презинтация (электронном варианте)</b>	

## Модуль № 1

### **Введение в предмет «Строительной химии». Основные классы неорганических соединений**

#### **Атомно-молекулярное учение и его законы**

Химия – наука о веществах, изучающая их состав, строение, свойства, а также превращения веществ, на сопровождающиеся изменением состава атомных ядер.

Использование для нужд человека природных ресурсов — руд, каменного угля, нефти, природного газа, известняков, глин, песка — тесно связано с их химической переработкой. Из природного сырья производятся разнообразные вещества, используемые во всех отраслях техники, в сельском хозяйстве и быту.

Химизация народного хозяйства является одним из решающих факторов технического прогресса. Использование новейших достижений химии позволяет значительно повысить выплавку металлов из руд, создать сплавы высокой прочности и термостойкости. Развитие, в частности, атомной энергетики и космической техники, тесно связано с применением новых материалов, высококалорийного топлива и т. д. Растёт потребность в различных пластических массах и синтетических материалах, которые во всё больших масштабах производятся химической промышленностью.

#### **1. Атомно-молекулярное учение**

Представление о том, что все вещества состоят из отдельных частиц, возникло задолго до нашей эры. Древнегреческие философы считали, что вещества построены из мельчайших неделимых частиц — атомов, находящихся в непрерывном движении. В промежутках между атомами находится пустое пространство. Древние мыслители полагали, что все вещества отличаются друг от друга формой, числом и расположением образующих их атомов, а все происходящие в природе изменения объясняли соединением или разъединением атомов.

Наиболее ярко эти взгляды были развиты в древней Греции. Греческий ум отличался особой силой творчества в области гипотез. Он практически исчерпал все мыслимые теории для объяснения Вселенной. Рассмотрим наиболее известных представителей греческой философии.

Фалес Милетский (640-550 гг. до н. э.) , Анаксимандр (610-547 гг. до н. э.), Анаксимен (ок. 550 г до н. э.), Пифагор Самосский (582-500), Ксенофан, Гераклит Эфесский, Анаксагор (500-428 до н. э.), Эмпедокл из Агригента (492-432 до н. э.), Демокрит Абдерский (460-370 гг. до н. э.), Платон (429-342 до н. э.), Аристотель (Стагирит) (384-322 гг. до н. э.),

Природа есть совокупность физических тел, состоящих из вещества и находящихся в состоянии непрерывного движения или изменения. Всякое движение предполагает

пространство и время. Пространство сплошь заполнено материей и следовательно не существует пустого пространства, ни мельчайших неделимых частиц материи или атомов.

Если мы будем искать начала чувственных, т. е. осязаемых вещей, то мы найдём не более четырёх противоположностей, доступных ощущению и не выводимых из каких-либо начал: тепло и холод, сухость и влажность. Они представляют собой первоначальные качества материи, т. к. противоположности не могут быть соединимы, то из попарного сочетания их получаются четыре основных вещества: жаркий и холодный — огонь; жаркий и влажный — воздух; холодная и влажная — вода; холодная и сухая — земля. Эти четыре вещества содержатся во всех телах либо в действительности, либо потенциально и могут быть выделены из всех тел... И эти тела неспособны разлагаться на другие вещества, поэтому их и называют стихиями или началами. Начала по природе своей легки и тяжелы. Земля абсолютно тяжёлая, огонь абсолютно лёгкая стихия, воздух и вода по тяжести занимают промежуточное положение. Все тела стремятся вниз к Земле или вверх к небу и движутся в этом направлении до тех пор, пока сопротивление другого тела не остановит их движения.

Роберт Бойль для обозначения атома ввёл понятие “корпускула”. Корпускулы по Бойлю различаются размером и формой. Корпускулы первого порядка посредством имеющихся у них зазубринок соединяются образуя корпускулы второго порядка.

Исаак Ньютон полагал, что мельчайшие частицы, из которых состоят тела, обладают массой. Между частицами действуют силы притяжения и отталкивания.

Основные положения атомно-молекулярного учения:

1. Все вещества состоят из находящихся в непрерывном движении частиц — корпускул (молекул).
2. Корпускулы, в свою очередь, состоят из элементов (атомов).
3. Атомы подобно молекулам находятся в состоянии непрерывного движения и характеризуются определенными химическими свойствами, весом и размерами.

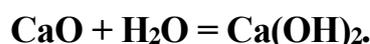
Большинство физических явлений (переход вещества из твёрдого состояния в жидкое или газообразное, увеличение объёма при нагревании и т. п.) не сопровождается изменением химического состава молекул. Так молекулы воды состоят из двух атомов водорода и одного атома кислорода независимо от того, в каком состоянии находится вода — твёрдом, жидком или газообразном. В результате химических реакций атомы переходят из одних молекул в другие. Образуются молекулы новых химических веществ.

## **ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

## Основные классы неорганических соединений: оксиды, кислоты, основания и соли. Номенклатура неорганических соединений

**Оксиды** - это соединения элементов с кислородом. По химическим свойствам они подразделяются на солеобразующие и несолеобразующие. Солеобразующие оксиды в свою очередь подразделяются на основные, кислотные и амфотерные. Основным оксидам отвечают основания, кислотным - кислоты. Амфотерным оксидам отвечают гидраты, проявляющие и кислотные, и основные свойства.

Примерами основных оксидов могут служить оксид кальция  $\text{CaO}$  и оксид магния  $\text{MgO}$ . Оксид кальция взаимодействует с водой, образуя гидроксид кальция  $\text{Ca(OH)}_2$ :



Оксид магния малорастворим в воде; однако ему соответствует основание - гидроксид магния  $\text{Mg(OH)}_2$ , который можно получить из оксида магния косвенным путем.

Примерами кислотных оксидов могут служить триоксид серы  $\text{SO}_3$  и диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ . Первый из них взаимодействует с водой, образуя серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Диоксид кремния с водой не взаимодействует, но ему соответствует кремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , которую можно получить из  $\text{SiO}_2$  косвенным путем.

Кислотные оксиды можно получить из кислот, отнимая от них воду. Поэтому их называют также ангидридами кислот или просто ангидридами.

К несолеобразующим оксидам относится, например, оксид азота (I)  $\text{N}_2\text{O}$ . Нет такой кислоты или основания, которые отвечали бы этому оксиду.

Существуют различные номенклатуры оксидов. До сих пор в промышленности могут использоваться устаревшие термины русской номенклатуры.

Согласно международной номенклатуре (которой пользуются в настоящее время и отечественные химики) все соединения элементов с кислородом (за исключением пероксидов) называются оксидами. При этом для элементов переменной валентности в скобках римскими цифрами указывается валентность, которую элемент проявляет в данном оксиде. Так,  $\text{CaO}$  называется оксидом кальция, а  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  - оксид меди (I), оксид меди (II). По отечественной номенклатуре оксиды состава  $\text{ЭO}_2$  или  $\text{ЭO}_3$  называют также, соответственно, диоксидами и триоксидами.

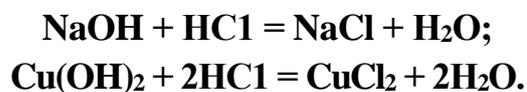
Согласно устаревшей отечественной номенклатуре, если элемент образует только один оксид, то последний назывался окисью. Так,  $\text{CaO}$  назывался окисью

кальция. Если существует два или несколько оксидов данного элемента, то их названия образовывались в соответствии с числом атомов кислорода, приходящихся на один атом элемента, например:  $\text{Э}_2\text{O}$  - полуокись,  $\text{ЭO}$  - одноокись,  $\text{Э}_2\text{O}_3$  - полутораокись,  $\text{ЭO}_2$  - двуокись,  $\text{Э}_2\text{O}_5$  - полупятиокись,  $\text{ЭO}_3$  - трехокись (символом Э здесь обозначен атом соответствующего элемента). Так,  $\text{FeO}$  - одноокись железа,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - полутораокись железа,  $\text{Cu}_2\text{O}$  - полуокись меди,  $\text{CuO}$  - одноокись меди. Иногда оксиды, в которых элемент проявляет низшую валентность, назывались закисями ( $\text{Cu}_2\text{O}$  - закись меди,  $\text{N}_2\text{O}$  - закись азота), а кислотные оксиды - ангидридами соответствующих кислот ( $\text{N}_2\text{O}_5$  - азотный ангидрид,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  - марганцовый ангидрид).

Существуют вещества - соединения элементов с кислородом - лишь формально принадлежащие к классу оксидов. К таким веществам относятся, в частности, пероксиды (перекиси) металлов, например, пероксид (перекись) бария  $\text{BaO}_2$ . По своей природе подобные вещества представляют собой соли очень слабой кислоты - пероксида (перекиси) водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Основания состоят из металла и одновалентных гидроксогрупп  $\text{OH}$ , число которых равно валентности металла. Примерами оснований могут служить гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Важнейшее химическое свойство оснований - способность образовывать с кислотами соли. Например, при взаимодействии перечисленных оснований с соляной кислотой получают хлористые соли соответствующих металлов - хлориды натрия или меди:



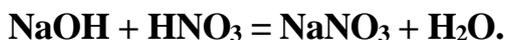
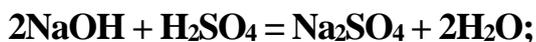
Основания классифицируют по их растворимости в воде и по их силе. По растворимости основания делятся на растворимые, или щелочи, и на нерастворимые. Важнейшие щелочи - это гидроксиды натрия, калия и кальция. По силе основания делятся на сильные и слабые. К сильным относятся все щелочи, кроме гидроксида аммония. Согласно международной номенклатуре соединения, содержащие в своем составе гидроксогруппы, называют гидроксидами. В случае металлов переменной валентности в скобках указывают валентность металла в данном соединении. Так,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - гидроксид кальция,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  - гидроксид железа (II),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  - гидроксид железа (III).

В устаревшей русской номенклатуре названия оснований обычно образовывались, прибавлением к названию соответствующего оксида приставку гидро- или слово гидрат. Так,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - гидроокись кальция,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  - гидрат закиси железа,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  - гидроокись или гидрат окиси железа.

Кислоты состоят из водорода, способного замещаться металлом, и кислотного остатка, причем число атомов водорода равно валентности кислотного остатка.

Примерами кислот могут служить соляная (хлористоводородная) HCl, серная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, азотная HNO<sub>3</sub>, уксусная CH<sub>3</sub>COOH.

Важнейшее химическое свойство кислот - их способность образовывать соли с основаниями. Например, при взаимодействии кислот с гидроксидом натрия получаются натриевые соли этих кислот:



Кислоты классифицируются по их силе, по основности и по наличию кислорода в составе кислоты. По силе кислоты делятся на сильные и слабые. Важнейшие сильные кислоты - это азотная, серная и соляная.

Основностью кислоты называется число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл с образованием соли. Такие кислоты, как соляная и уксусная, могут служить примерами одноосновных кислот, серная кислота - двухосновна, ортофосфорная кислота H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - трехосновна.

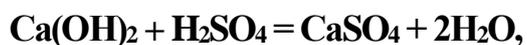
По наличию кислорода в своем составе кислоты делятся на кислородсодержащие и бескислородные. Азотная и серная кислоты - кислородсодержащие кислоты, соляная кислота и сероводород - бескислородные.

Названия кислот производят от того элемента, от которого образована кислота. При этом названия бескислородных кислот имеют окончание *водородная*: HCl - хлороводородная (соляная кислота), H<sub>2</sub>S - сероводородная, HCN - циановодородная (синильная кислота). Названия кислородсодержащих кислот также образуются от названия соответствующего элемента с добавлением слова *кислота*: HNO<sub>3</sub> - азотная, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> - хромовая. Если элемент образует несколько кислот, то различие между ними отражается в окончаниях их названий. Название кислоты, в которой элемент проявляет высшую валентность, оканчивается на *ная* или *овая*; если же валентность элемента ниже максимальной, то название кислоты оканчивается на *истая* или *овистая*. Например, HNO<sub>3</sub> - азотная кислота, HNO<sub>2</sub> - азотистая, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> - мышьяковая, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> - мышьяковистая. Кроме того, одному и тому же оксиду могут отвечать несколько кислот, различающихся между собой числом молекул воды. При этом наиболее богатая водой форма имеет приставку *орто*, а наименее богатая - *мета*. Так, кислота H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, в которой на одну молекулу фосфорного ангидрида P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приходится три молекулы воды, называется ортофосфорная, а кислота HPO<sub>3</sub> - метафосфорная, так как в ней на одну молекулу P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приходится одна молекула воды. Указанная номенклатура кислот не строга. Наряду с приведенными окончаниями и приставками употребляются и другие. Кроме того, ряд кислот имеют исторически сложившиеся названия.

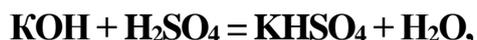
Продукты замещения водорода в кислоте на металл или гидроксогрупп в основании на кислотный остаток представляют собою соли. При полном замещении

получаются средние (нормальные) соли, при неполном - или кислые, или основные. Кислая соль получается при неполном замещении водорода кислоты на металл. Основная соль получается при неполном замещении гидроксогрупп основания на кислотный остаток. Ясно, что кислая соль может быть образована только кислотой, основность которой равна двум или больше, а основная соль - металлом, валентность которого равна двум или больше.

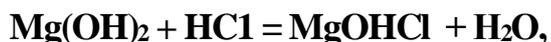
Примеры образования солей:



$\text{CaSO}_4$  - нормальная соль - сульфат кальция;



$\text{KHSO}_4$  - кислая соль - гидросульфат калия;



$\text{MgOHCl}$  - основная соль - хлорид гидроксомагния.

Соли, образованные двумя металлами и одной кислотой, называются двойными солями; соли, образованные одним металлом и двумя кислотами - смешанными солями. Примером двойной соли могут служить алюмокалиевые квасцы, или сульфат калия-алюминия,  $\text{KAl(SO}_4)_2$ . Смешанной солью является  $\text{CaClOCl}$  или  $(\text{CaOCl}_2)$  - кальциевая соль соляной ( $\text{HCl}$ ) и хлорноватистой ( $\text{HClO}$ ) кислот.

Одна и та же соль может называться по-разному. Например,  $\text{KNO}_3$  называют калиевой селитрой, азотнокалиевой солью, азотнокислым калием, нитратом калия. Сейчас большинство химиков пользуются для солей международной (латинской) номенклатурой. В этой номенклатуре название соли отражает название металла и латинское название кислотного остатка. Латинское название кислоты и кислотного остатка происходит обычно от латинского названия элемента, образующего кислоту. При этом название соли бескислородной кислоты имеет окончание *ид*, кислородсодержащей кислоты - *ат* в случае максимальной валентности кислотообразующего элемента и *ит* в случае более низкой его валентности. Так, соли соляной кислоты называются хлориды, сероводородной - сульфиды, серной - сульфаты и сернистой - сульфиты.

Для солей, образованных металлами с переменной валентностью, валентность металла указывают в скобках, как в оксидах или основаниях: так,  $\text{FeSO}_4$  - сульфат железа (II),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  - сульфат железа (III). Название кислой соли имеет приставку гидро, указывающую на наличие незамещенных атомов водорода; если таких незамещенных атомов два или больше, то их число обозначается греческими числительными (*ди-*, *три-* и т.д.). Так,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  называется гидрофосфатом натрия, а  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  - дигидрофосфатом натрия. Аналогично основная соль характеризуется приставкой гидрокси-, указывающей на наличие незамещенных гидроксильных групп.

Например,  $\text{AlOHCl}_2$  называется хлоридом гидроксоалюминия,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  - хлоридом дигидроксоалюминия.

Ниже приведены названия солей некоторых важнейших кислот.

Название кислоты	Формула	Названия соответствующих солей
Азотная	$\text{HNO}_3$	Нитраты
Азотистая	$\text{HNO}_2$	Нитриты
Алюминиевая	$\text{H}_3\text{AlO}_3$	Алюминаты
Борная (ортоборная)	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Бораты (ортобораты)
Бромоводород	$\text{HBr}$	Бромиды
Иодоводород	$\text{HI}$	Иодиды
Кремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Силикаты
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	Перманганаты
Метафосфорная	$\text{HPO}_3$	Метафосфаты
Мышьяковая	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	Арсенаты
Мышьяковистая	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	Арсениты
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Ортофосфаты (фосфаты)
Двуфосфорная (пирофосфорная)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Дифосфаты (пирофосфаты)
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сульфиты
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Карбонаты
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Фосфиты
Фтороводород (плавиковая кислота)	$\text{HF}$	Фториды
Хлороводород (соляная кислота)	$\text{HCl}$	Хлориды
Хлорная	$\text{HClO}_4$	Перхлораты
Хлорноватая	$\text{HClO}_3$	Хлораты
Хлористая	$\text{HClO}_2$	Хлориты
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	Гипохлориты
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Хроматы
Циановодородная (синильная кислота)	$\text{HCN}$	Цианиды

### Основные типы химических реакций

Среди разнообразных химических реакций можно выделить два типа, существенно отличающихся друг от друга. К первому типу реакций относятся те, в ходе которых степень окисления элементов, входящих в соединение, не изменяется.

Образование новых молекул в таких реакциях происходит лишь в результате перегруппировки атомов или ионов.

а) Реакции обмена типа  $AB + DC = AD + BC$  (чаще в растворе)

(например,  $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$ );

б) некоторые реакции соединения ( $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ );

в) некоторые реакции разложения ( $CaCO_3 = CaO + CO_2$ ).

Легко установить, что в ходе указанных реакций степень окисления элементов не изменяется.

Сюда же относятся реакции нейтрализации кислот с основаниями:

$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$ ;

$2H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(HSO_4)_2 + 2H_2O$ .

Гидролиз солей:  $CuSO_4 + 2H_2O = Cu(OH)_2 + H_2SO_4$ .

Реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов, называются окислительно-восстановительными.

Реакции, протекающие с выделением энергии (в виде тепла) называются экзотермическими, а реакции, при которых энергия (тепло) поглощается - эндотермическими.

Реакции, протекающие в гомогенной системе, называются гомогенными, в гетерогенной системе - гетерогенными.

Системой принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, гетерогенной - система, состоящая из нескольких фаз. (Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком).

Гомогенная система:  $NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$  (во всем объеме)

Гетерогенная реакция:  $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$  (на поверхности металла).

### 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  $HCl$  на водороде существует положительный, а на  $Cl$  - 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 соответственно +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 СО – -2, а у водорода - +1, то для нулевой суммы у фосфора степень окисления должна быть равна  $5: [3(+1)+1(+5)+4(-2)=0]$ .

### **Графическое изображение формул.**

Часто для большей наглядности химические соединения изображают графически, показывая последовательность, в которой атомы соединены друг с другом в молекуле данного вещества. При этом символ каждого элемента снабжается количеством черточек, равным валентности элемента в этом соединении. Изображая те или иные соединения графически, необходимо следить, чтобы все единицы валентности атомов, входящих в молекулу этого соединения, были взаимно насыщены.

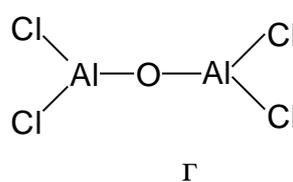
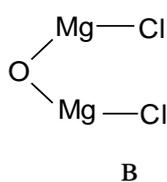
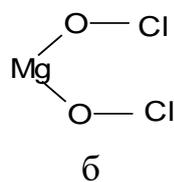
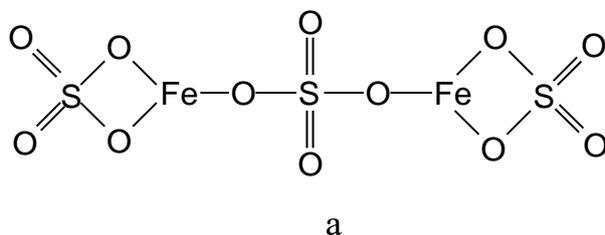
При графическом изображении молекул кислородсодержащих кислот необходимо помнить, что атомы водорода, способные замещаться металлом, всегда соединяются с кислотообразующим элементом через атом кислорода:



В молекулах оснований гидроксильная группа  $\text{OH}^-$  всегда присоединяется к атому металла посредством атома кислорода:



Ниже приведены графические формулы сульфата железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (а), гипохлорита магния  $\text{Mg}(\text{OCl})_2$  (б), оксихлорида магния  $\text{Mg}_2\text{OCl}_2$  и оксихлорида алюминия  $\text{Al}_2\text{OCl}_4$  (г):



Структурные формулы, изображая порядок соединения атомов в молекуле, не отражают, однако, их действительного пространственного расположения. С помощью пространственных моделей можно наглядно представить связи между атомами и их взаимное расположение. *Шаро-стержневые модели* молекул делают наглядным относительное положение атомов в пространстве, но не соответствуют действительному соотношению атомных радиусов и длин химических связей.

Масштабные пространственные модели молекул, сделанные на усечении шаров (Стюарт, Бриглеб и др.), широко используются для установления возможной степени сближения групп в молекуле. На рис. 1 приведено несколько способов изображения молекул водорода, воды и аммиака.

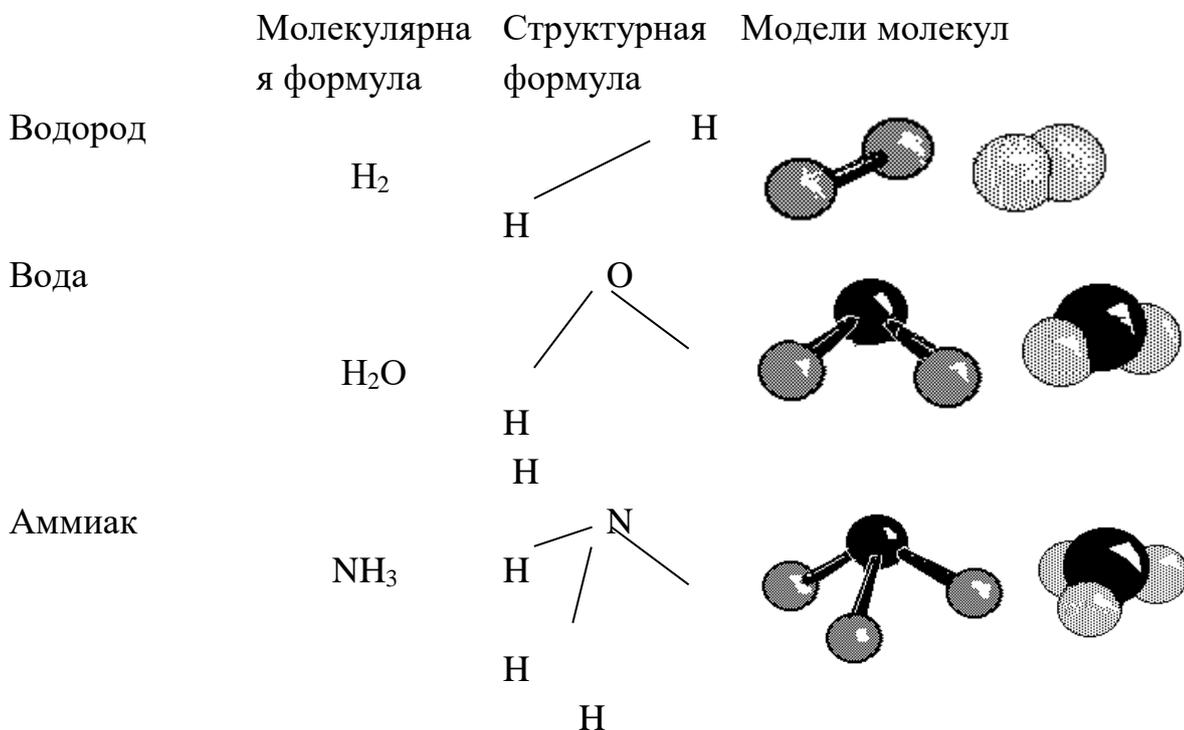


Рис. 1. Способы изображения молекул.

## Модуль № 2

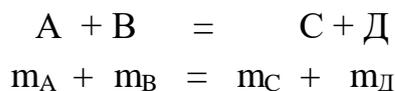
### Основные законы химии

#### 1. Закон сохранения массы веществ

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения этот закон объясняется тем, что при химических реакциях общее количество атомов не изменяется, а происходит лишь их перегруппировка. Закон сохранения массы веществ является основным законом химии, все расчёты по химическим реакциям производятся на его основе. Именно с открытием этого закона связывают возникновение современной химии как точной науки. Этот закон в странах СНГ называют законом Ломоносова, т.к. 1742 г. Русский ученый М.В.Ломаносов первым сформулировал этот закон. В то же время в Европе французский ученый Лавуазье так же представил этот же закон, поэтому в Европе его называют законом Лавуазье.

Если любую химическую реакцию можно представить следующей формулой, т.е. состоящей из начальных (А,В) и образовавшихся (С,Д) продуктов, то математическое выражение Закона сохранения массы веществ будет следующим:



Но в природе не все химические процессы происходят с изменением массы. Например, излучения света, взрывы, радиоактивность и т.д. Такие процессы объясняются изменением энергии.

С законом сохранения массы веществ тесно связан закон сохранения энергии: энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но одни её виды могут превращаться в другие в строго эквивалентных количествах.

Альберт Эйнштейн показал, что между массой тела и его энергией  $E$  существует связь, выражаемая соотношением:

$$E = mc^2$$

где  $c$  – скорость света в вакууме, равная 300 000 км/с. Это уравнение применимо ко всем энергетическим процессам; в том числе к химическим и ядерным реакциям. Из него следует, что если масса системы изменяется, то происходит изменение и её энергии, и наоборот: изменение внутренней энергии системы всегда сопровождается изменением массы. Вследствие химических реакций всегда выделяется или поглощается энергия. Поэтому строго говоря, масса веществ, участвующих в этих реакциях, должна изменяться: при выделении теплоты — уменьшаться, а при поглощении — увеличиваться. Однако вследствие очень большой величины множителя  $c^2$  изменения массы при химических реакциях настолько малы, что определить их существующими методами невозможно.

## 2. Закон постоянства состава

Закон сохранения массы послужил основой для изучения количественного состава различных химических соединений. Многочисленные опыты показали, что качественный и количественный состав различных сложных веществ постоянен и не зависит от способа их получения.

Так, 44 г углекислого газа ( $CO_2$ ) соединяясь с 56 негашеной извести ( $CaO$ ), образуют 100 г мела ( $CaCO_3$ ). При этом никакие другие вещества не образуются, а данные соединения вступают в реакцию полностью. Если через негашёную известь пропустить избыток углекислого газа, то он не будет реагировать с образовавшимся мелом.

Чистая (без примесей) вода независимо от того, получена она синтезом из водорода и кислорода, при нейтрализации щёлочи кислотой или при любой другой реакции, и

чистая природная вода всегда состоит из водорода и кислорода в соотношении 1:8 по массе.

Французский учёный Жан Луи Пруст, обобщив большой экспериментальный материал о составе различных веществ, сформулировал в 1799 г *закон постоянства состава*:

каждое химическое соединение имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.

Этот закон находится в полном соответствии с атомно-молекулярным учением. Действительно, молекула любого вещества состоит из вполне определённого количества атомов, имеющих постоянную массу. Поэтому её массовый состав и, следовательно, массовый состав вещества постоянны независимо от способа его получения. Такие соединения называются дальтонидами.

Современная химия располагает данными, из которых следует, что закону постоянства состава подчиняются главным образом вещества, имеющие молекулярную структуру, если же вещества не имеют молекулярной структуры, то возможны отклонения от этого закона.

### 3. Закон кратных отношений. Закон объёмных отношений.

Известны случаи, когда два элемента, соединяясь между собой в различных количественных соотношениях, образуют несколько химических соединений. Так, углерод с кислородом образуют два соединения следующего состава: монооксид углерода (угарный газ) CO — 3 весовых части углерода и 4 весовых части кислорода; диоксид углерода (углекислый газ) CO<sub>2</sub> — 3 весовых части углерода и 8 весовых частей кислорода.

Количество весовых частей кислорода, приходящееся в этих соединениях на одно и то же количество углерода (3 весовых части), соотносится между собой как 4:8 или 1:2. Азот с кислородом образует пять оксидов (табл. 1).

Таблица 1.

Состав оксидов азота

Оксид	Состав в %		Состав в единицах массы	
	азот	кислород	азот	кислород
Гемиоксид азота	63,7	36,3	1	0,57
Монооксид азота	46,7	53,3	1	1,14
Сесквиоксид азота	36,9	63,1	1	1,71
Диоксид азота	30,5	69,5	1	2,28
Гемипентаоксид азота	25,9	74,1	1	2,85

Количество весовых частей кислорода приходящееся в этих соединениях на одну весовую часть азота соотносится между собой как 0,57 : 1,14 : 1,71 : 2,28 : 2,85 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Данные о количественном составе различных соединений, образованных двумя элементами, и исходя из атомистических представлений, английский химик Джон Дальтон в 1803 году сформулировал *закон кратных отношений*:

если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одно и то же весовое количество одного элемента приходится такие весовые количества другого элемента, которые относятся между собой как небольшие целые числа.

То, что элементы вступают в соединения определенными порциями, явилось ещё одним подтверждением правильности атомистического учения и объяснения с его позиций химических процессов.

Однако атомистические представления сами по себе не могли объяснить, например, количественных соотношений, которые наблюдаются в химических реакциях между газами.

Французский учёный Ж. Гей-Люссак, изучая химические реакции между газообразными веществами, обратил внимание на соотношения объёмов реагирующих газов и газообразных продуктов реакции. Он установил, что 1 л хлора целиком вступает в реакцию с 1 л водорода с образованием 2 л хлороводорода; 1 л кислорода взаимодействует без остатка с 2 л водорода, образуя 2 л водяного пара. Эти опытные данные Гей-Люссак обобщил в *законе объёмных отношений*:

Объёмы реагирующих газообразных веществ относятся между собой и к объемам образующихся газообразных веществ как небольшие целые числа.

#### 4. Закон Авогадро

Итальянский физик Амедео Авогадро сделал очень важное дополнение к атомистической теории. Он ввел понятие о молекуле как мельчайшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию. Он использовал понятие молекулы для объяснения простых объёмных отношений между реагирующими газами. В 1811 году он выдвинул следующую гипотезу:

в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) содержится равное число молекул.

При нормальных условиях (н.у.) 1 моль любого газа будет содержать 22,4 л в объёме, в этом объёме число молекул будет составлять  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  число молекул, которое называем числом Авогадро.

Нормальные условия:

Давление	- $P_0 = 760 \text{ мм. рт. ст.} = 101,325 \text{ КПа}$
Температура	- $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ К}$
Объём	- $V_0 = 0,0224 \text{ м}^3 = 22,4 \text{ л}$

Из следствия этого закона представлены следующие математические уравнения:

Для приведения объёма газа к нормальным условиям используют уравнение объединённого *газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака*:

$$\text{при обычных условиях} \quad \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

В этом уравнении  $V$  — объём данной массы газа при заданных давлении  $p$  и температуре  $T$  (в Кельвинах);  $V_0$  — объём этой же массы газа при нормальных условиях (при давлении 101325 Па, или 760 мм рт. ст. и температуре 273 К).

В практике химических исследований объём и давление часто выражают в единицах других систем: объём — в литрах или миллилитрах, давление — в атмосферах или миллилитрах ртутного столба. Для перевода результатов измерений в единицы СИ пользуются соотношениями:

$$\begin{aligned} 1 \text{ атм} &= 760 \text{ мм рт. ст.} = 101325 \text{ Па} \\ 1 \text{ мм рт. ст.} &= 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ атм} = 133,322 \text{ Па.} \end{aligned}$$

$$\text{При изобарном процессе, когда } P = \text{const} \quad \frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T}$$

$$\text{При изохорном процессе, когда } V = \text{const} \quad \frac{P_0}{T_0} = \frac{P}{T}$$

$$\text{При изотермическом процессе, когда } T = \text{const} \quad P_0 V_0 = PV$$

Для  $n$  молей газа это уравнение приобретает следующий вид:

$$pV = nRT$$

Это уравнение получило название уравнение Клапейрона–Менделеева. Учитывая, что число молей газа  $n$  равно отношению массы газа в граммах к его молярной массе, т. е.  $n = m/M$ , уравнение Клапейрона–Менделеева часто применяют в виде:

$$p \cdot V = \left( \frac{m}{M} \right) RT.$$

Уравнение Клапейрона–Менделеева позволяет рассчитать молярную массу, а следовательно и молекулярную массу любого вещества, находящегося в газообразном состоянии:

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

Пример.

8. Вычислить молекулярную массу диэтилового эфира, если 215 мл его паров при 77 °С и давлении 700 мм рт. ст. имеют массу 0,51 г.

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,51 \cdot 62360 \cdot 350}{700 \cdot 215} = 74 \text{ г/моль}$$

Молярная масса диэтилового эфира равна 74 г/моль, следовательно, его молекулярная масса 74 а.е.м.

9. Найти молекулярную массу оксида углерода (IV), если 73,3 г его при 27 °С находясь в сосуде ёмкостью 10 л, создают давление 4,1 атм:

$$M = \frac{73,3 \cdot 0,082 \cdot 300}{4,1 \cdot 10} = 44 \text{ г/моль.}$$

Следовательно молекулярная масса диоксида углерода равна 44 а.е.м.

### 5. Закон эквивалентов

Закон постоянства состава позволил установить количественные соотношения, в которых различные химические элементы соединяются между собой, Д. Дальтон ввёл в науку понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных эквивалентами.

Эквивалентной массой элемента называют такое его количество, которое соединяется единицей (точнее 1,008) массы водорода или с 8 единицами массы кислорода или замещает эти же количества в их соединениях.

$$\mathcal{E} = \frac{A}{B}$$

где, А - атомная масса элемента, В – валентность элемента;

$$\text{Например, эквивалент кислорода} - \mathcal{E}_O = \frac{16}{2} = 8$$

$$\text{эквивалент кальция} - \mathcal{E}_{Ca} = \frac{40}{2} = 20$$

$$\text{эквивалент алюминия} - \mathcal{E}_{Al} = \frac{27}{3} = 9$$

Введение в химию понятия эквивалент позволило сформулировать закон эквивалентов:

вещества вступают в реакцию в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

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

При решении некоторых задач удобно пользоваться другой формулировкой закона: массы реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам.

Понятие об эквиваленте и эквивалентной массе распространяются и на сложные вещества. Химическим эквивалентом сложного вещества называют такое

количество его, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом любого другого вещества.

При решении задач на вычисление эквивалентных масс необходимо иметь в виду следующее:

1) эквивалентная масса оксида равна сумме эквивалентных масс кислорода и элемента, входящего в состав оксида;

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{N_{\text{общая валентность кислорода}}}$$

Например, эквивалент воды (оксида водорода) -  $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18}{2} = 9$

$$\mathcal{E}_{\text{H}} + \mathcal{E}_{\text{O}} = 1 + 8 = 9$$

эквивалент оксида алюминия -  $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{102}{6} = 17$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}} + \mathcal{E}_{\text{O}} = 9 + 8 = 17$$

2) эквивалентная масса кислоты равна сумме эквивалентных масс водорода и кислотного остатка;

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{N_{\text{число водорода}}}$$

Например,

эквивалент соляной кислоты (хлороводорода) -  $\mathcal{E}_{\text{HCl}} = \frac{36.5}{1} = 36.5$

эквивалент серной кислоты -  $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49$

3) эквивалентная масса основания равна сумме эквивалентных масс металла и гидроксильной группы;

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{M_{\text{основание}}}{N_{\text{число гидроксидов(OH)}}}$$

Например,

эквивалент гидроксида натрия -  $\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = \frac{40}{1} = 40$

эквивалент гидроксид кальция  $\mathcal{E}_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2} = 37$

4) эквивалентная масса соли равна сумме эквивалентных масс металла и кислотного остатка.

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{V_{\text{общая валентность металла}}}$$

Например, эквивалент хлорида натрия -  $\mathcal{E}_{NaCl} = \frac{58.5}{1} = 58.5$

эквивалент сульфата алюминия -  $\mathcal{E}_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{342}{6} = 57$

Из приведённых примеров следует, что эквивалентная масса сложного вещества в общем случае не является величиной постоянной, а зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение.

Если в реакции принимают участие газообразные вещества, пользуются понятием об эквивалентном объёме, т. е. объёме, который занимает при данных условиях один эквивалент газообразного вещества. Так, при нормальных условиях эквивалентный объём водорода равен 11,2 л, эквивалентный объём кислорода — 5,6 л.

## 6. Определение молекулярной и атомной массы

Некоторые методы определения молекулярных масс

Закон Авогадро открывает путь для экстремального определения молекулярных масс газов и веществ, переходящих в газообразное состояние без разложения. Пусть число молекул в заданном объёме сравниваемых газов составляет N. Если массу молекулы первого газа  $m_1$ , а массу молекулы второго газа —  $m_2$ , то массы заданных объёмов, т. к. объёмы принимаются равными будут относиться, как молекулярные массы.

Отношение массы данного объёма газа к массе такого же объёма другого газа называется плотностью одного газа по второму и обозначается буквой D:

$$D = m_1/m_2$$

Принимая во внимание, что молярная масса пропорциональна молекулярной:

$$M = 6,02 \cdot 10^{23} m$$

получаем:  $D = M_1/M_2$ .

Плотность  $D$  газа показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого. Если известны плотность  $D$  первого газа по второму и молярная масса  $M_2$  последнего, можно вычислить молярную массу  $M_1$  первого газа.

Обычно плотность газа определяют по водороду или по воздуху, вводя соответственно обозначение  $D_H$  или  $D_{\text{возд.}}$ .

Если известна плотность газа по водороду, то  $M_1 = D_H \cdot M(H_2)$ , а так как молярная масса водорода округленно равна 2, то  $M_1 = 2 D_H$ .

Если известна плотность газа по воздуху, средняя молярная масса которого принимается равной 29, то искомая молярная масса газа  $M_1 = 29 D_{\text{возд.}}$ .

Примеры.

1. Вычислить молярную массу монооксида азота, плотность которого по водороду равна 15.  $M(NO) = 2 \cdot 15 = 30$  г/моль.

2. Вычислить молярную массу бутана, если его плотность по воздуху равна 2.  $M(C_4H_{10}) = 2 \cdot 29 = 58$  г/моль.

Для определения молярной массы газа можно использовать представление о его молярном объеме. Моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л. Следовательно, если известна масса  $m$  некоторого объема  $V$  газа при нормальных условиях, то  $M$  можно вычислить по пропорции:

$$\begin{array}{l} V \text{ л газа имеют массу } m \text{ г} \\ 22,4 \text{ л} \quad \quad \quad \text{"-"} \quad \quad \quad x \text{ г} \\ x = \frac{22,4 \cdot m}{V}; M = x \text{ г/моль} \end{array}$$

Примеры.

3. Вычислить молярную массу этана 5,6 л которого при нормальных условиях имеют массу 7,5 г.

$$\begin{array}{l} 5,6 \text{ л этана имеют массу } 7,5 \text{ г,} \\ \text{а } 22,4 \text{ л} \quad \quad \quad \text{"-"} \quad \quad \quad x \text{ г} \\ x = \frac{22,4 \cdot 7,5}{5,6} = 30 \text{ г.} \end{array}$$

Зная молярную массу газа легко вычислить его плотность по водороду, воздуху или любому другому газу, молярная масса которого известна.

4. Вычислить плотность по водороду гемеоксида азота.

$$D_H(N_2O) = \frac{M(N_2O)}{2} = \frac{(2 \cdot 14 + 16)}{2} = 22$$

5. Найти плотность по воздуху тетрафторида кремния.

$$D_{\text{возд.}}(SiF_4) = \frac{M(SiF_4)}{29} = \frac{(28 + 4 \cdot 19)}{29} = 3,59.$$

### Модуль № 3.

## СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

### *Строение атома*

Атом – электронейтральная система, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Э. Резерфорд предложил планетарную модель атома, согласно которой ядро находится в центре атома, а электроны вращаются вокруг ядра подобно планетам, вращающимся вокруг Солнца. Заряды электронов уравниваются положительным зарядом ядра, и атом в целом остаётся электронейтральным. Возникающая вследствие вращения электронов центробежная сила уравнивается электростатическим притяжением электронов к противоположно заряженному ядру.

Опыты по рассеянию  $\alpha$ -частиц позволили не только установить существование атомного ядра, но и определить его заряд. Оказалось, что положительный заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Следовательно, порядковый номер элемента не просто регистрирует его положение в периодической системе, а является важнейшей константой элемента, выражающей положительный заряд ядра его атома. Из электронейтральности атома следует, что и количество вращающихся вокруг ядра электронов равно порядковому номеру элемента. Таков физический смысл порядкового номера элемента в Периодической системе элементов.

Создание Резерфордом планетарной, или ядерной, модели атома было крупным шагом вперёд в познании строения атома. Но в некоторых случаях эта теория вступала в противоречие с твёрдо установленными фактами.

Следующим шагом в развитии представлений о строении атома явилась теория, созданная в 1913 г. датским физиком Н. Бором. Эта теория объединила ядерную модель атома с квантовой теорией света. Согласно квантовой теории света, лучистая энергия испускается или поглощается телами отдельными порциями — квантами, а излучение представляет собой поток фотонов, энергия которых тем больше, чем выше частота излучения. Принимая во внимание линейчатый характер атомных спектров и положение квантовой теории света о прерывистом характере излучения, Бор в основу своей теории положил представление о дискретном, прерывном изменении энергии электрона в атоме.

Согласно теории Бора, электроны могут обращаться вокруг ядра атома только по строго определённым, разрешённым круговым орбитам, причём, двигаясь по

таким орбитам, электроны не излучают электромагнитную энергию. То, какую именно разрешённую орбиту будет занимать электрон, зависит от энергии атома.

В основном, невозбуждённом состоянии атом обладает минимальной энергией, и электрон вращается по наиболее близкой к ядру орбите. В этом случае связь электрона с ядром наиболее прочная. Если атом получает дополнительную порцию энергии, он переходит в возбуждённое состояние. При этом электрон перемещается на одну из наиболее удалённых от ядра орбит.

Таким образом, энергия электрона в возбуждённом атоме больше, чем энергия электрона в атоме в основном, невозбуждённом состоянии. Возбуждённое состояние атома очень непродолжительно: оно длится лишь стомиллионные доли секунды, после чего электрон возвращается на исходную орбиту. Он может перейти с отдалённой орбиты на исходную непосредственно либо через находящиеся между ними другие разрешённые орбиты. Этот переход электрона сопровождается уменьшением энергии атома и выделением её в виде электромагнитного излучения. По Бору, излучение энергии атома происходит только при переходе электрона с более отдалённых орбит на орбиты, расположенные ближе к ядру. Электрон, движущийся по одной и той же орбите, не излучает энергию. В атоме, находящемся в основном состоянии, электрон может вращаться бесконечно долго, т. е. такой атом является очень устойчивой системой.

При переходе электрона с более отдалённой от ядра орбиты на орбиту, более близкую к ядру, энергия излучения изменяется не непрерывно, а порциями — квантами. Величина кванта энергии связана с частотой излучения  $\nu$  или длиной волны  $\lambda$  соотношением

$$E = E_2 - E_1 = h\nu = h \cdot c / \lambda$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — энергия атома в состояниях 1 и 2;  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,625 \cdot 10^{-34}$  Дж/с;  $c$  — скорость света, равная  $2,998 \cdot 10^8$  м/с.

Ядра атомов состоят из двух типов частиц (нуклонов) — протонов (p) и нейтронов (n). Заряд протона равен по величине и противоположен по знаку заряду электрона; масса его равна приблизительно одной а.е.м. Нейтрон — незаряженная частица с массой, приблизительно равной массе протона.

Линейные размеры атома -  $\sim 10^{-8}$  см, ядра -  $\sim 10^{-12}$ - $10^{-13}$  см.

Основная масса атома сосредоточена в ядре и характеризуется массовым числом  $A$ , равным сумме чисел протонов (заряда ядра)  $Z$  и нейтронов  $N$ :  $A=Z+N$ .

Главной характеристикой атома является заряд ядра ( $Z$ ). Он определяет число электронов, находящихся вокруг ядра, т.е. принадлежность атома к данному виду химических элементов, и соответствует атомному номеру (в периодической системе элементов — порядковому номеру) элемента.

В обозначении атома элемента отражаются массовое число и количество протонов -  ${}^A_Z\text{Э}$ , например  ${}^{16}_8\text{O}$ .

Относительная атомная масса элемента является средней величиной массовых чисел его природных изотопов с учетом степени их распространения. Например, хлор в природе находится в основном в виде двух изотопов -  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$  (75,43%) и  ${}^{37}_{17}\text{Cl}$  (24,57%). Относительная атомная масса хлора составляет 
$$\frac{35 \cdot 75,43 + 37 \cdot 24,57}{100} = 35,491.$$

Основой современной теории строения атома являются законы и положения квантовой (волновой) механики – раздела физики, изучающего движение микрообъектов.

Микрообъекты обладают одновременно корпускулярными и волновыми свойствами. Для описания движения микрочастиц используется вероятностный подход, то есть определяется не их точное положение, а вероятность нахождения в той или иной области околоядерного пространства.

Состояние электрона в атоме описывается с помощью квантовомеханической модели – электронного облака, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения электрона. Обычно под электронным облаком понимают область околоядерного пространства, которая охватывает примерно 90% электронного облака. Эта область пространства называется также орбиталью.

Существует система квантовых чисел, которая определяет состояние электрона в атоме.

*Главное квантовое число  $n$*  определяет энергию электрона и размер электронного облака. Оно может принимать целочисленные значения от 1 до  $\infty$ .

Совокупность электронных состояний, имеющих одинаковое значение главного квантового числа  $n$ , называется электронным слоем или энергетическим уровнем.

Наименьшее значение энергии  $E$  соответствует  $n = 1$ . Остальным квантовым состояниям отвечают более высокие значения энергии. Электроны, находящиеся на этих энергетических уровнях, менее прочно связаны с ядром.

Для атома водорода квантовое состояние с  $n = 1$  соответствует его наименьшей энергии и называется основным. Состояния  $n = 2, 3, 4 \dots$  называются возбужденными.

*Орбитальное (побочное) квантовое число  $\ell$*  определяет орбитальный момент количества движения электрона и характеризует форму электронного облака. Оно принимает все целочисленные значения от 0 до  $(n-1)$ . Каждому  $n$  соответствует

определенное число значений  $l$ , то есть энергетический уровень представляет собой совокупность энергетических подуровней, несколько различающихся по энергиям. Число подуровней, на которое расщепляется энергетический уровень, равно номеру уровня (то есть численному значению  $n$ ). Эти подуровни имеют следующие буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число:	0	1	2	3	4
Подуровень:	s	p	d	f	g

Формы орбиталей, соответствующие различным значениям  $l$ , приведены на следующем рисунке:

Таким образом, энергетический подуровень – это совокупность электронных состояний, характеризующихся определенным набором квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Такое состояние электрона, соответствующее определенным значениям  $n$  и  $l$ , записывается в виде цифрового обозначения  $n$  и буквенного  $l$ , например,  $4p$  ( $n = 4, l = 1$ );  $5d$  ( $n = 5, l = 2$ ).

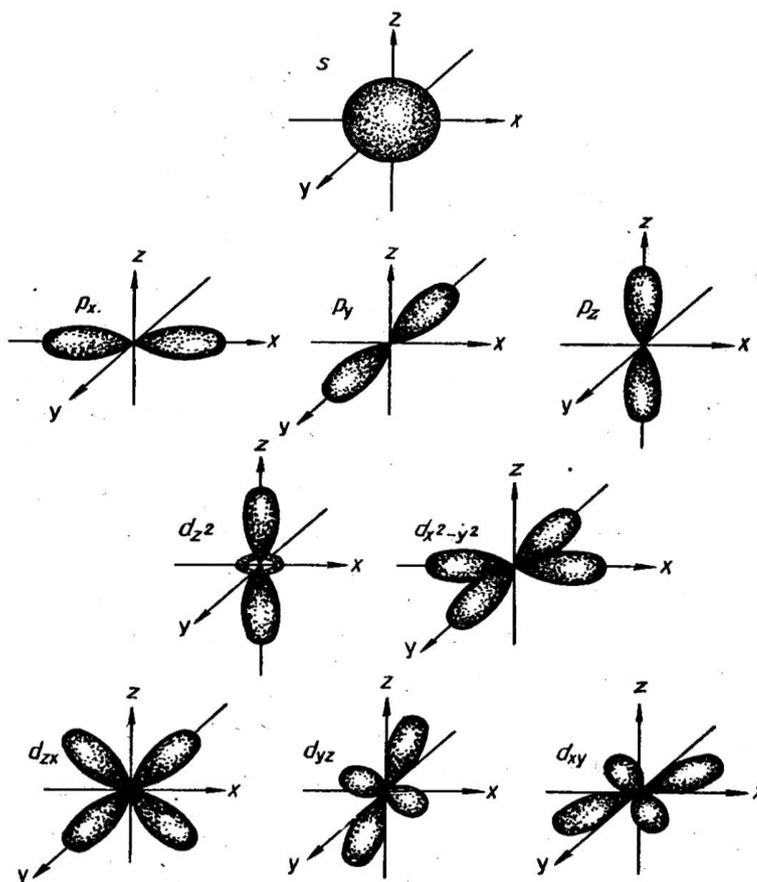


Рис. 1.1 Форма и пространственная ориентация электронных облаков s-, p- и d-орбиталей.

*Магнитное квантовое число  $m_l$*  характеризует пространственную ориентацию электронного облака. Оно принимает все целочисленные значения от  $-\ell$  до  $+\ell$ , например, при  $l=0$   $m_l=0$ ;  $l=1$   $m_l = -1, 0, +1$ ;  $l=2$   $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ .

В общем виде любому значению  $l$  соответствует  $(2l+1)$  значений магнитного квантового числа, то есть  $(2l+1)$  возможных расположений электронного облака данного типа в пространстве. Следовательно, можно говорить, что число значений  $m_l$  указывает на число орбиталей с данным значением  $l$ .  $s$ -состоянию соответствует одна орбиталь,  $p$ -состоянию – три,  $d$ -состоянию – пять,  $f$ -состоянию – семь и т.д. Все орбитали, принадлежащие одному подуровню, имеют одинаковую энергию и называются вырожденными.

Общее число орбиталей, из которых состоит любой энергетический уровень (слой), равно  $n^2$ , а число орбиталей, составляющих подуровень, –  $(2l+1)$ .

*Спиновое квантовое число  $m_s$*  характеризует соответственно механический момент электрона, связанный с вращением его вокруг своей оси. Оно может иметь только два значения:  $+1/2$  или  $-1/2$ .

Общая характеристика состояния электрона в многоэлектронном атоме определяется *принципом Паули*:

в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы.

Следовательно, на одной орбитали может находиться не более двух электронов, отличающихся друг от друга значениями спинового квантового числа (спинами); максимальная емкость энергетического подуровня –  $2(2l+1)$  электронов, а уровня –  $2n^2$ .

Распределение электронов в атоме, находящихся в основном состоянии (его электронная конфигурация), определяется зарядом электрона. При этом электроны размещаются согласно принципа минимальной энергии:

*наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению его энергии.*

Конкретная реализация этого принципа может быть осуществлена на основе правила Клечковского:

*с ростом атомного номера элемента электроны размещаются последовательно на орбиталях, характеризующихся возрастанием суммы главного и орбитального чисел  $(n+l)$ ;*

*при одинаковых значениях этой суммы раньше заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа  $n$ .*

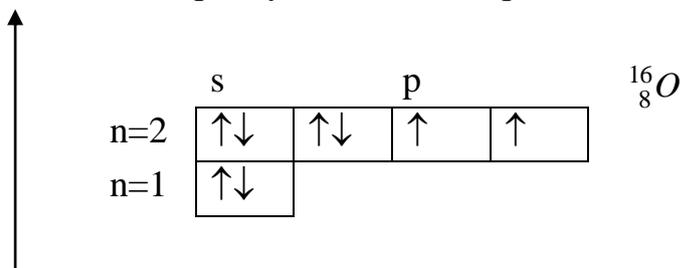
Последовательность заполнения энергетических подуровней в основном соответствует следующему ряду:  $1s\ 2s\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d\ 7p$  и т.д.

При наличии однотипных орбиталей их заполнение происходит в соответствии с правилом Хунда: *в пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным.*

В таблице 1.1 приведены значения квантовых чисел для различных состояний электрона, а также указано максимальное количество электронов, которое может находиться на том или ином энергетическом уровне и подуровне в атоме.

Существует два способа составления схем распределения электронов в атоме:  
а) в виде формул электронных конфигураций, например, для  ${}_{19}\text{K} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , где показатель степени указывает число электронов на данном подуровне;

б) в виде квантовых ячеек – для изображения электронной орбитали и стрелок, направление которых указывает на ориентацию спинов электронов:



## ПЕРИОДИЧНЫЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодичный закон, открытый Д.И. Менделеевым в 1869 г., в современной формулировке гласит:

*свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.*

Заряд ядра (число протонов) равен атомному номеру элемента, определяет число электронов в атоме и, как следствие этого, строение его электронной оболочки в основном состоянии.

Графическим изображением периодического закона является таблица периодической системы элементов. Формы такого изображения различны.

Принципиальный подход к построению таблиц единый – элементы располагаются в порядке возрастания заряда ядер их атомов. Физической основой структуры периодической системы элементов служит определенная

последовательность формирования электронных конфигураций атомов по мере роста порядкового номера элемента  $Z$ .

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают 4 типа элементов:

1. s-элементы – последним заполняется s-подуровень внешнего энергетического уровня;
2. p-элементы – p-подуровень внешнего энергетического подуровня;
3. d – элементы – d-подуровень предпоследнего энергетического уровня.
4. f-элементы – f-подуровень третьего снаружи уровня.

Элементы со сходной электронной конфигурацией (заполняются однотипные подуровни) внешних энергетических уровней обладают и сходными химическими свойствами.

Периодом называется последовательный ряд элементов, электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяются от  $ns^1$  до  $ns^2np^6$  (для первого периода  $s^1$  и  $s^2$ ). При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа и внешнего энергетического уровня.

Каждый из периодов (исключая первый) начинается типичным металлом и заканчивается благородным газом, которому предшествует неметалл, то есть в периоде с увеличением заряда ядра атомов наблюдается постепенное изменение свойств от металлических к типично неметаллическим, что связывается с увеличением числа электронов на внешнем энергетическом уровне.

Первые три периода создают s- и p- элементы. Четвертый и последующие - включают в свой состав также элементы, у которых происходит заполнение d- и f-подуровней соответствующих внутренних энергетических уровней. f-элементы объединяются в семейства, называемые лантанидами (4f-элементы) и актинидами (5f-элементы).

В вертикальных колонках, называемых группами, объединены элементы, имеющие сходное электронное строение. В короткопериодном варианте таблицы всего 8 групп, каждая из которых состоит из главных и побочных подгрупп. У элементов главных подгрупп последними заполняются s- и p- подуровни внешних энергетических уровней, электронные конфигурации которых являются основным фактором, определяющим химические свойства элементов. У элементов побочных подгрупп происходит заполнение внутренних  $(n-1)d$ - и  $(n-2)f$ -подуровней при наличии на внешнем энергетическом уровне 1 – 2 электронов.

Элементы-аналоги имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов при разных значениях главного квантового числа  $n$  и поэтому проявляют сходные химические свойства.

Таким образом, при последовательном увеличении зарядов атомных ядер периодически повторяется конфигурация электронных оболочек и, как следствие, периодически повторяются химические свойства элементов. В этом заключается физический смысл периодического закона.

Элементы главных и побочных подгрупп различаются своими химическими свойствами, однако им присуще и общее, что объединяет их в одну группу - номер группы. Он, как правило, указывает на число электронов, которое может участвовать в образовании химических связей. В этом состоит физический смысл номера группы.

Таким образом, у элементов главных подгрупп валентными (то есть участвующими в образовании химических связей) являются электроны внешнего энергетического уровня, а у элементов побочных подгрупп – и электроны предпоследних уровней. Это основное различие между элементами главных и побочных подгрупп.

Поскольку электронная конфигурация атомов химических элементов изменяется периодически с ростом заряда их ядер, все свойства, определяемые электронным строением, закономерно изменяется по периодам и группам периодической системы. К таким свойствам относятся прежде всего различные химические и физические характеристики элементов: атомные и ионные радиусы, сродство к электрону, степень окисления, атомный объем и др. Периодически изменяются также многие химические и физические свойства простых и сложных веществ, образованных элементами-аналогами.

Атом не имеет строго определенную границу, поэтому установить его абсолютные размеры невозможно. Различают следующие радиусы атомов.

Ковалентный радиус представляет собой половину межъядерного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ.

Металлический радиус равен половине расстояния между центрами двух соседних атомов кристаллической решетки металла.

Кроме того, различают ионные радиусы катионов, которые всегда меньше атомных радиусов соответствующих элементов, и радиусы анионов, которые больше атомных радиусов.

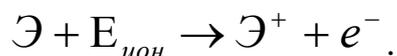
Орбитальный радиус – теоретически рассчитанное расстояние от ядра до главного максимума электронной плоскости главной орбитали.

Закономерности изменения рассматриваемых параметров в системе элементов имеет периодический характер. Наиболее общие из них следующие:

1. в периодах по мере роста заряда ядер радиусы атомов уменьшаются;
2. в группах с ростом заряда ядер радиусы атомов увеличиваются, при этом в группах А такое увеличение происходит в большей степени, чем в группах В.

Химическая активность элемента определяется способностью его атомов терять или приобретать электроны. Количественно это оценивается энергией ионизации  $E_{\text{ион}}$  атомов (или потенциалом ионизации  $I$ ) и его сродством к электрону  $E_{\text{ср}}$ .

*Энергия ионизации* – минимальная энергия, необходимая для отрыва наиболее слабосвязанного электрона от невозбужденного атома ( $\text{э}$  - элемент):



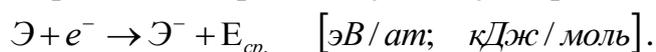
Энергия ионизации выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электрон-вольтах на атом (эВ/ат).

Наименьшее напряжение электрического поля, при котором происходит отрыв электрона, называется потенциалом ионизации  $I$  (выражается в вольтах - В). Численное значение  $I$  в вольтах равно энергии ионизации  $E_{\text{ион}}$  в электрон-вольтах.

Отрыву первого электрона соответствует первый потенциал ионизации  $I_1$ , второго –  $I_2$ , и т.д. При этом  $I_1 < I_2 < \dots$

Потенциал ионизации является сложной функцией некоторых свойств атома: заряда ядра, радиуса атома, конфигурации внешних электронных оболочек.

Способность атома образовывать отрицательно заряженные ионы характеризуется сродством к электрону, под которым понимается энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому в процессе:



Наибольшим сродством к электрону характеризуются элементы группы VIIA. У большинства металлов и благородных газов сродство к электрону невелико или даже отрицательно. Присоединение двух или большего числа электронов к атому вообще невозможно.

Электроотрицательность  $\chi$  - условная величина, характеризующая способность атома в химическом соединении притягивать к себе электроны.

Для практической оценки этой способности атома введена условная относительная шкала электроотрицательности (ЭО). По такой шкале наиболее электроотрицательным среди элементов, способных образовывать химические соединения, является фтор, а наименее электроотрицательным – франций.

В периоде с ростом порядкового номера элемента ЭО возрастает, а в группе, как правило - убывает.

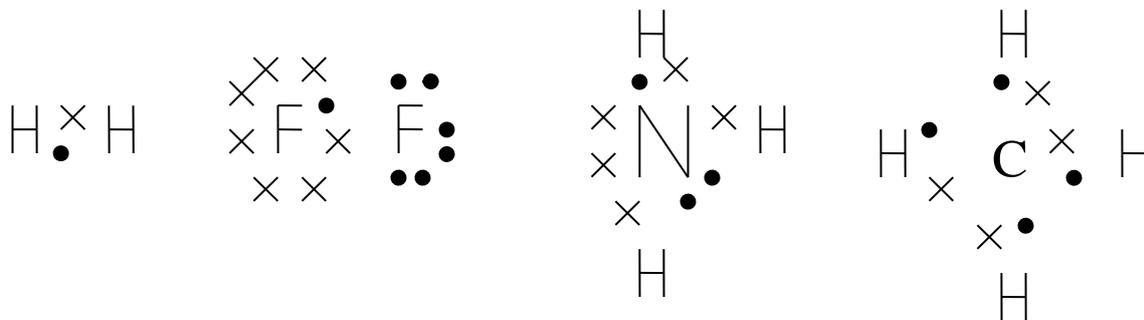
## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.

Мельчайшей частицей вещества является молекула, образующаяся в результате взаимодействия атомов, между которыми действуют химические связи или химическая связь. Учение о химической связи составляет основу теоретической

химии. Химическая связь возникает при взаимодействии двух (иногда более) атомов. Образование связи происходит с выделением энергии.

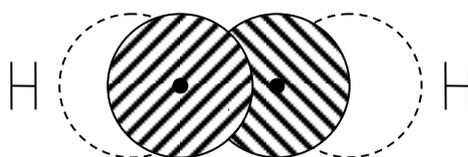
Химическая связь – это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, кристаллы. Химическая связь по своей природе едина: она имеет электростатическое происхождение. Но в разнообразных химических соединениях химическая связь бывает различного типа; наиболее важные типы химической связи – это ковалентная (неполярная, полярная), ионная, металлическая. Разновидностями этих типов связи являются донорно-акцепторная, водородная и др. Между атомами металлов возникает металлическая связь.

Химическая связь, осуществляемая за счет образования общей, или поделенной, пары или нескольких пар электронов, называется ковалентной. В образовании одной общей пары электронов каждый атом вносит по одному электрону, т.е. участвует «в равной доле» (Льюис, 1916 г.). Ниже приведены схемы образования химических связей в молекулах  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $NH_3$  и  $CH_4$ . Электроны, принадлежащие различным атомам, обозначены различными символами.



В результате образования химических связей каждый из атомов в молекуле имеет устойчивую двух- и восьмиэлектронную конфигурацию.

При возникновении ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков атомов с образованием молекулярного электронного облака, сопровождающееся выигрышем энергии. Молекулярное электронное облако располагается между центрами обоих ядер и обладает повышенной электронной плотностью по сравнению с плотностью атомного электронного облака.



Осуществление ковалентной связи возможно лишь в случае антипараллельных спинов неспаренных электронов, принадлежащих различным атомам. При параллельных спинах электронов атомы не притягиваются, а отталкиваются: ковалентная связь не осуществляется. Метод описания химической связи,

образование которой связано с общей электронной парой, называется методом валентных связей (МВС).

### Основные положения МВС

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам.
2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

При написании структурных формул электронные пары, обуславливающие связь, часто изображаются черточками (вместо точек, изображающих обобществленные электроны).

Важное значение имеет энергетическая характеристика химической связи. При образовании химической связи общая энергия системы (молекулы) меньше энергии составных частей (атомов), т.е.  $E_{AB} < E_A + E_B$ .

Валентность – это свойство атома химического элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. С этой точки зрения валентность атома проще всего определять по числу атомов водорода, образующих с ним химические связи, или числом атомов водорода, замещаемых атомом этого элемента.

С развитием квантовомеханических представлений об атоме валентность стали определять числом неспаренных электронов, участвующих в образовании химических связей. Кроме неспаренных электронов, валентность атома также зависит от числа пустых и полностью заполненных орбиталей валентного электронного слоя.

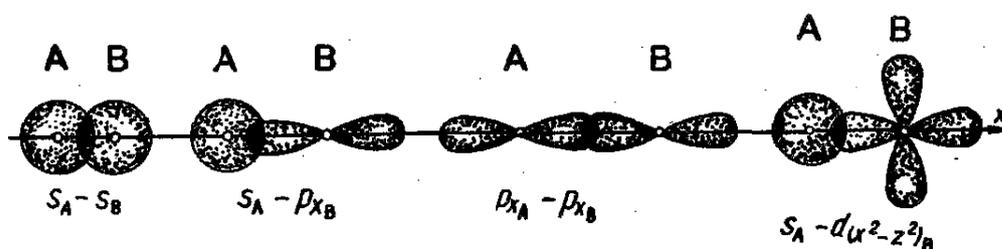
Энергия связи – это энергия, которая выделяется при образовании молекулы из атомов. Энергию связи обычно выражают в кДж/моль (или ккал/моль). Это одна из важнейших характеристик химической связи. Более устойчива та система, которая содержит меньше энергии.

Процесс перехода электрона на более высокий энергетический подуровень или уровень (т.е. процесс возбуждения или распаривания, о котором говорилось ранее) требует затраты энергии. При образовании химической связи происходит выделение энергии. Для того, чтобы химическая связь была устойчивой, необходимо, чтобы увеличение энергии атома за счет возбуждения было меньше энергии образующейся химической связи. Иными словами, необходимо, чтобы затраты энергии на возбуждение атомов были скомпенсированы выделением энергии за счет образования связи.

Химическая связь, кроме энергии связи, характеризуется длиной, кратностью и полярностью. Для молекулы, состоящей более чем из двух атомов, существенными являются величины углов между связями и полярность молекулы в целом.

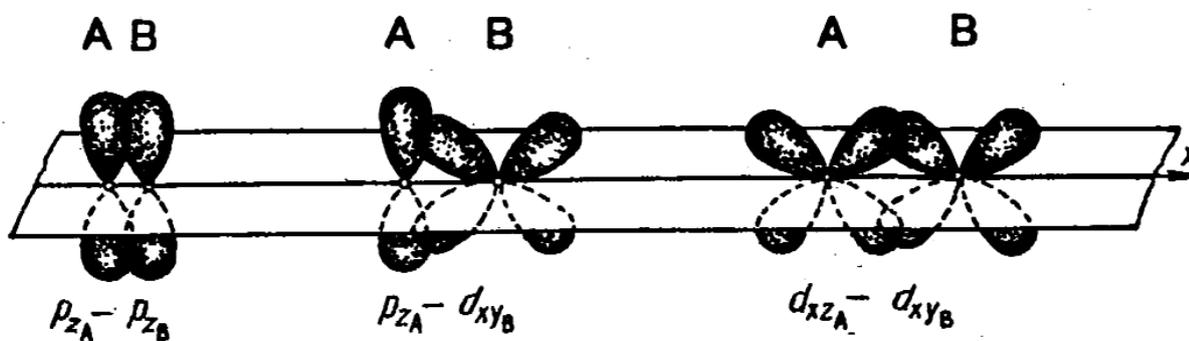
Кратность связи определяется количеством электронных пар, связывающих два атома. Так, в этане  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  связь между атомами углерода одинарная, в этилене  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  – двойная, в ацетилене  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  – тройная. С увеличением кратности связи увеличивается энергия связи: энергия связи  $\text{C}-\text{C}$  составляет 339 кДж/моль,  $\text{C}=\text{C}$  – 611 кДж/моль и  $\text{C}\equiv\text{C}$  – 833 кДж/моль.

Химическая связь между атомами обуславливается перекрыванием электронных облаков. Если перекрывание происходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов, то такая связь называется сигма-связью ( $\sigma$ -связь). Она может быть образована за счет двух  $s$ -электронов,  $s$ - и  $p$ -электронов, двух  $p_x$ -электронов,  $s$  и  $d$  электронов (например  $d_{(x^2-z^2)}$ ):



Химическая связь, осуществляемая одной электронной парой, называется одинарной. Одинарная связь – всегда  $\sigma$ -связь. Орбитали типа  $s$  могут образовывать только  $\sigma$ -связи.

Связь двух атомов может осуществляться более чем одной парой электронов. Такая связь называется кратной. Примером образования кратной связи может служить молекула азота. В молекуле азота  $p_x$ -орбитали образуют одну  $\sigma$ -связь. При образовании связи  $p_z$ -орбиталями возникают две области перекрывания – выше и ниже оси  $x$ :



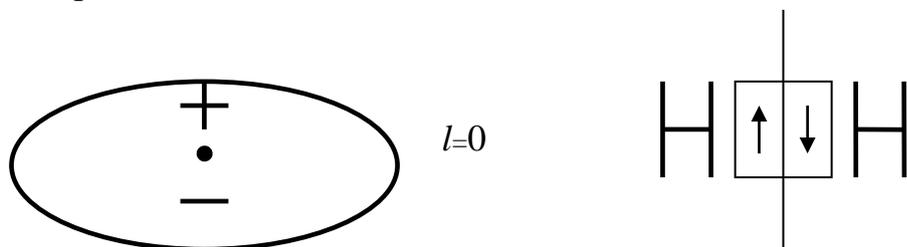
Такая связь называется пи-связью (р-связь). Возникновение р-связи между двумя атомами происходит только тогда, когда они уже связаны у-связью. Вторую р-связь в молекуле азота образуют р<sub>y</sub>-орбитали атомов. При образовании р-связей электронные облака перекрываются меньше, чем в случае у-связей. Вследствие этого р-связи, как правило, менее прочны, чем у-связи, образованные теми же атомными орбиталями.

р-орбитали могут образовывать как у-, так и р-связи; в кратных связях одна из них обязательно является у-связью: 
$$\overset{\pi}{\text{N}} \overset{\sigma}{\text{N}} \overset{\pi}{\text{N}}$$

Таким образом, в молекуле азота из трех связей одна - у-связь и две - р-связи.

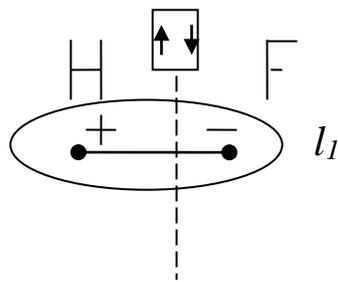
Длиной связи называется расстояние между ядрами связанных атомов. Длины связей в различных соединениях имеют величины десятых долей нанометра. При увеличении кратности длины связей уменьшаются: длины связей N–N, N=N и N≡N равны 0,145; 0,125 и 0,109 нм (10<sup>-9</sup> м), а длины связей C–C, C=C и C≡C равны, соответственно, 0,154; 0,134 и 0,120 нм.

Между разными атомами чистая ковалентная связь может проявляться, если электроотрицательность (ЭО)<sup>1</sup> атомов одинакова. Такие молекулы электросимметричны, т.е. «центры тяжести» положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов совпадают в одной точке, поэтому их называют неполярными.



Если соединяющиеся атомы обладают различной ЭО, то электронное облако, находящееся между ними, смещается из симметричного положения ближе к атому с большей ЭО:

<sup>1</sup> Электроотрицательность – условная величина, характеризующая способность атома в химическом соединении притягивать к себе электроны.



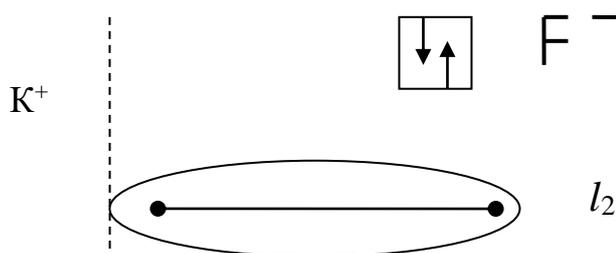
Смещение электронного облака называется поляризацией. В результате односторонней поляризации центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают в одной точке, между ними возникает некоторое расстояние (1). Такие молекулы называются полярными или диполями, а связь между атомами в них называется полярной.

Полярная связь – разновидность ковалентной связи, претерпевшей незначительную одностороннюю поляризацию. Расстояние между «центрами тяжести» положительных и отрицательных зарядов в молекуле называется длиной диполя. Естественно, что чем больше поляризация, тем больше длина диполя и больше полярность молекул. Для оценки полярности молекул обычно пользуются постоянным дипольным моментом ( $M_p$ ), представляющим собой произведение величины элементарного электрического заряда ( $e$ ) на длину диполя ( $l$ ), т.е.  $M_p = el$ .

Дипольные моменты измеряют в дебаях Д ( $Д = 10^{-18}$  эл. ст. ед. · см, т.к. элементарный заряд равен  $4,810^{-10}$  эл. ст. ед., а длина диполя в среднем равна расстоянию между двумя ядрами атомов, т.е.  $10^{-8}$  см) или кулонометрах (Кл·м) ( $1 Д = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) (заряд электрона  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл умноженный на расстояние между зарядами, например, 0,1 нм, тогда  $M_p = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29}$  Кл · м). Постоянные дипольные моменты молекул имеют значения от нуля до 10 Д.

У неполярных молекул  $l = 0$  и  $M_p = 0$ , т.е. они не обладают дипольным моментом. У полярных молекул  $M_p > 0$  и достигает значений 3,5 – 4,0 Д.

При очень большой разности ЭО у атомов имеет место явная односторонняя поляризация: электронное облако связи максимально смещается в сторону атома с наибольшей ЭО, атомы переходят в противоположно заряженные ионы и возникает ионная молекула:



Ковалентная связь становится ионной. Электроасимметрия молекул возрастает, длина диполя увеличивается, дипольный момент возрастает до 10 Д.

Суммарный дипольный момент сложной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов отдельных связей. Дипольный момент обычно принято считать направленным от положительного конца диполя к отрицательному.

Предсказать полярность связи можно с помощью относительной ЭО атомов. Чем больше разность относительных ЭО атомов, тем сильнее выражена полярность:  $\Delta\text{ЭО} = 0$  – неполярная ковалентная связь;  $\Delta\text{ЭО} = 0 - 2$  – полярная ковалентная связь;  $\Delta\text{ЭО} = 2$  – ионная связь. Правильнее говорить о степени ионности связи, поскольку связи не бывают ионными на 100%. Даже в соединении CsF связь ионная только на 89%.

Химическая связь, возникающая за счет перехода электронов от атома к атому, называется ионной, а соответствующие молекулы химических соединений – ионными. Для ионных соединений в твердом состоянии характерна ионная кристаллическая решетка. В расплавленном и растворенном состоянии они проводят электрический ток, обладают высокой температурой плавления и кипения и значительным дипольным моментом.

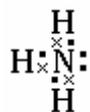
Если рассматривать соединения элементов какого-либо периода с одним и тем же элементом, то по мере передвижения от начала к концу периода преимущественно ионный характер связи сменяется на ковалентный. Например, у фторидов 2-го периода LiF, BeF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, OF<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> степень ионности связи от фторида лития постепенно ослабевает и заменяется типично ковалентной связью в молекуле фтора.

Таким образом, природа химической связи едина: принципиального различия в механизме возникновения ковалентной полярной и ионной связей нет. Эти виды связи отличаются лишь степенью поляризации электронного облака молекулы. Возникающие молекулы отличаются длинами диполей и величинами постоянных дипольных моментов. В химии значение дипольного момента очень велико. Как правило, чем больше дипольный момент, тем выше реакционная способность молекул.

#### Донорно-акцепторный механизм - Координационная связь.

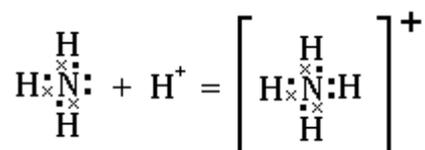
Выше показано, что полярная и неполярная ковалентные связи образуются общей парой электронов, представленной двумя атомами, между которыми возникает химическая связь. Например, атом азота, имеющий в стационарном состоянии электронную структуру внешнего слоя  $2s^2 2p^3$ , за счёт трёх неспаренных p-электронов образует три ковалентные связи с атомами водорода, превращаясь в аммиак. Два спаренных s-электрона атома азота в этой реакции участия не принимают, эта электронная пара остается неподелённой. Если точками обозначить электроны,

первоначально принадлежавшие атому азота, а крестиками — принадлежавшие атомам водорода, то электронную структуру молекулы аммиака можно представить следующей схемой:

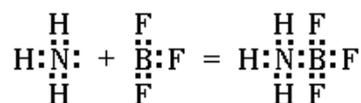


Из восьми электронов внешнего электронного слоя атома азота шесть принимают участие в образовании трёх ковалентных связей и являются общими для атома азота и атомов водорода, а два принадлежат только атому азота. Эта электронная пара может принимать участие в образовании ковалентной связи с другим атомом, имеющим свободную электронную орбиталь.

Например, у атома водорода на 1s-орбитали находится один электрон, а у иона водорода эта орбиталь свободна. Поэтому между молекулой аммиака и ионом водорода возникает ковалентная связь, в которой неподеленная электронная пара атома азота становится общей для двух атомов. Образование иона аммония можно представить схемой:



Другой пример. Атом бора с конфигурацией внешнего электронного слоя  $2s^2 2p^1$  в трифториде бора приобретает электронную структуру  $2s^2 2p_4$ . Следовательно, атом бора в этом соединении имеет одну вакантную p-орбиталь и может принять на неё электронную пару. Действительно, трифторид бора способен соединяться с молекулой аммиака:



Из приведенных схем видно, что в образовании химической связи участвует неподелённая пара электронов, ранее принадлежавшая только атому азота. При образовании химической связи эта пара электронов становится общей для обоих атомов, дополняя до восьми количество электронов во внешнем электронном слое. Атом (или ион), представляющий свою неподелённую пару при образовании химической связи, называется донором. Атом (или ион), принимающий на свободную орбиталь эту неподеленную электронную пару, называется акцептором. Ковалентную связь, возникающую между двумя атомами за счет неподелённой электронной пары одного из них, называют донорно-акцепторной или координационной связью. В

рассмотренных примерах донором электронной пары служит атом азота, а акцепторами — ион водорода и атом бора.

Экспериментально доказано, что в ионе  $\text{NH}_4^+$  все четыре связи азота с водородом равноценны, хотя три из них возникли по механизму образования ковалентной связи, а одна — донорно-акцепторная. Следовательно, ковалентная и координационная связи тождественны по своей природе и различаются лишь способом образования.

Координационная связь осуществляется при образовании координационных соединений. В таких соединениях может проявляться одновременно несколько типов химической связи. Так, в координационном соединении  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  между комплексным катионом  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и ионом сульфата  $\text{SO}_4^{2-}$  осуществляется ионная связь. Между ионом меди  $\text{Cu}^{2+}$  и четырьмя молекулами аммиака  $\text{NH}_3$  существует донорно-акцепторная связь. Наконец, между атомами азота и водорода в аммиаке, а также между атомами серы и кислорода в ионе сульфата возникает полярная ковалентная связь.

### Направленность связей и гибридизация атомных орбиталей

Важной характеристикой молекулы, состоящей более чем из двух атомов, является ее геометрическая конфигурация. Она определяется взаимным расположением атомных орбиталей, участвующих в образовании химических связей.

Перекрытие электронных облаков возможно только при определенной взаимной ориентации электронных облаков; при этом область перекрытия располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам.

При образовании ионной связи электрическое поле иона обладает сферической симметрией и поэтому ионная связь не обладает направленностью и насыщенностью.



к.ч. = 6

к.ч. = 6

Угол между связями в молекуле воды составляет  $104,5^\circ$ . Величину его можно объяснить на основании квантово-механических представлений. Электронная схема атома кислорода  $2s^2 2p^4$ . Две неспаренные p-орбитали расположены под углом  $90^\circ$  друг к другу - максимум перекрытия электронных облаков s-орбиталей атомов водорода с p-орбиталями атома кислорода будет в том случае, если связи расположены под углом  $90^\circ$ . В молекуле воды связь O – H полярна. На атоме водорода эффективный положительный заряд  $d^+$ , на атоме кислорода -  $d^-$ . Поэтому увеличение угла между связями до  $104,5^\circ$  объясняется расталкиванием эффективных положительных зарядов атомов водорода, а также электронных облаков.

Электроотрицательность серы значительно меньше, чем ЭО кислорода. Поэтому полярность связи H – S в  $\text{H}_2\text{S}$  меньше полярности связи H–O в  $\text{H}_2\text{O}$ , а длина

связи Н–S (0,133 нм) больше, чем Н–О (0,56 нм) и угол между связями приближается к прямому. Для  $\text{H}_2\text{S}$  он составляет  $92^\circ$ , а для  $\text{H}_2\text{Se}$  –  $91^\circ$ .

По этим же причинам молекула аммиака имеет пирамидальное строение и угол между валентными связями Н–N–Н больше прямого ( $107,3^\circ$ ). При переходе от  $\text{NH}_3$  к  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  и  $\text{SbH}_3$  углы между связями составляют соответственно  $93,3^\circ$ ;  $91,8^\circ$  и  $91,3^\circ$ . Направленность ковалентной связи.

Выше указывалось, что электронные орбитали (кроме s-орбиталей) имеют пространственную направленность. Поэтому ковалентная связь, являющаяся результатом перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов, располагается в определенном направлении по отношению к этим атомам. Если перекрывание электронных облаков происходит в направлении прямой, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (т. е., по оси связи), то образуется  $\sigma$ -связь (сигма-связь) (рис. 5).

При взаимодействии p-электронных облаков, направленных перпендикулярно к оси связи, образуются две области перекрывания расположенные по обе стороны от этой оси. Такая ковалентная связь называется  $\pi$ -связью (пи-связь).  $\pi$ -Связь может возникнуть не только за счёт p-электронов, но также за счет перекрывания d- и p-электронных облаков (б) или d-облаков (в) (рис. 6).

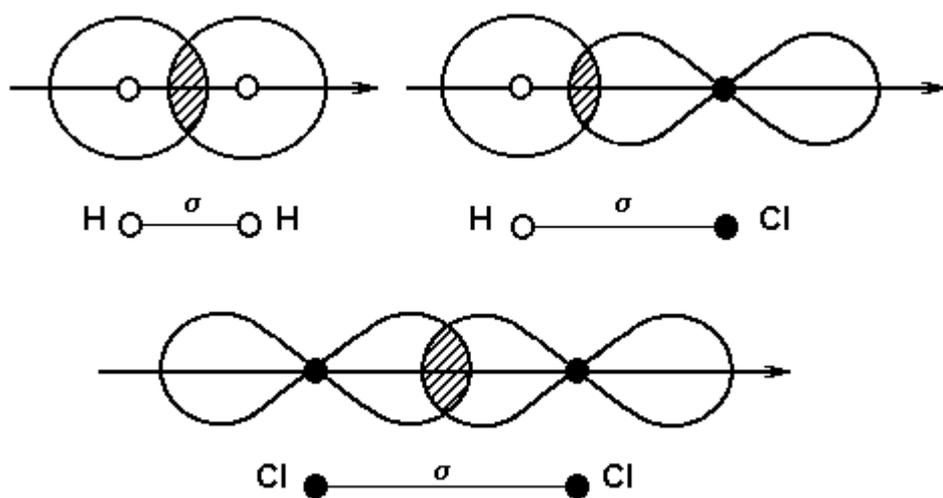


Рис. 5. Схематическое изображение сигма-связи в молекулах водорода, хлороводорода и хлора.

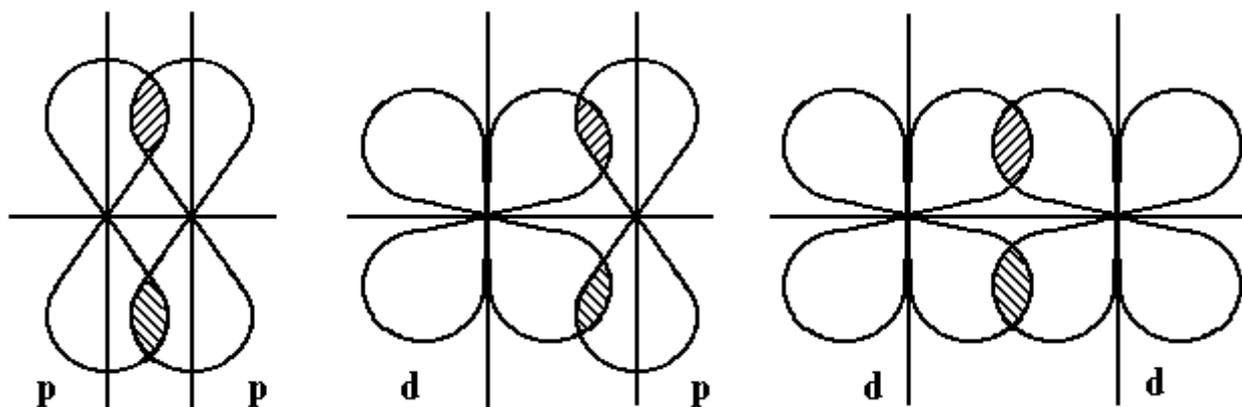


Рис. 6. Схематическое изображение  $\pi$ -связи.

Пользуясь представлением о направленности ковалентных связей, можно объяснить пространственное расположение атомов в некоторых молекулах. Например, в молекуле воды связь между атомами осуществляется двумя ковалентными связями, образующимися в результате перекрывания  $1s$ -электронных облаков двух атомов водорода с электронными облаками двух неспаренных  $2p$ -электронов атома кислорода (рис. 7).  $p$ -Электронные облака атома кислорода взаимно перпендикулярны, поэтому следует ожидать, что и молекула воды будет иметь угловое строение. Этот вывод подтверждается структурными исследованиями. Следует, однако, отметить, что угол между ковалентными связями составляет  $104,5^\circ$ , а не  $90^\circ$ , как можно было ожидать. Различие рассчитанных и экспериментально полученных величин валентных углов наблюдается и во многих других соединениях. Объяснением этого может служить гибридизация атомных орбиталей.

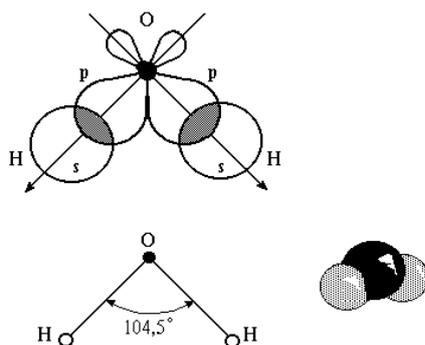


Рис. 7. Строение молекулы воды.

При образовании молекулы электронные облака изменяют свою форму. Например, вместо неравноценных  $s$ - и  $p$ -электронных облаков могут образовываться равноценные гибридные (смешанные) электронные облака. В результате гибридизации электронные облака приобретают более вытянутую форму. Это обеспечивает большее их перекрывание и, следовательно, увеличивает энергию

ковалентной связи. Выигрыш энергии превышает затраты её на осуществление гибридизации электронных орбиталей. На рис. 8 показана форма гибридного  $sp$ -облака. Из  $s$ - и  $p$ -орбитали образуются две гибридные  $sp$ -орбитали, вытянутые в противоположных направлениях. В зависимости от числа и типа орбиталей, участвующих в гибридизации, взаимное расположение гибридных орбиталей в пространстве будет различным. Если в гибридизации принимают участие одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали ( $sp_2$ -гибридизация), то образуются три равноценные гибридные орбитали, располагающиеся в одной плоскости и ориентированные друг относительно друга под углом  $120^\circ$  (рис. 9).

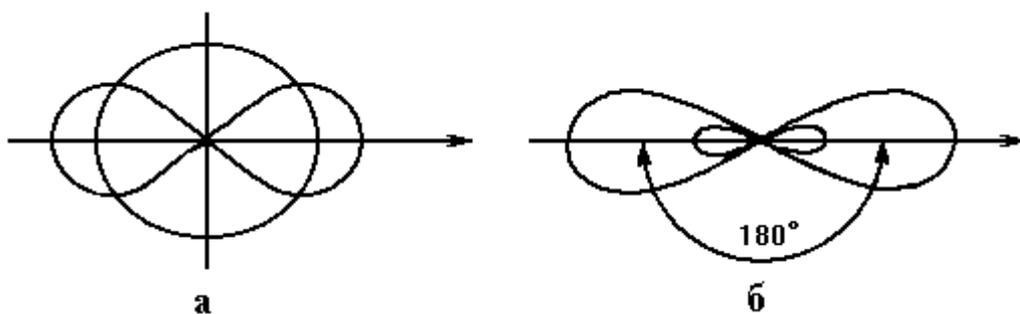


Рис. 8. Расположение электронных облаков при  $sp$ -гибридизации: а —  $(s + p)$ -облака, б — два  $sp$ -облака.

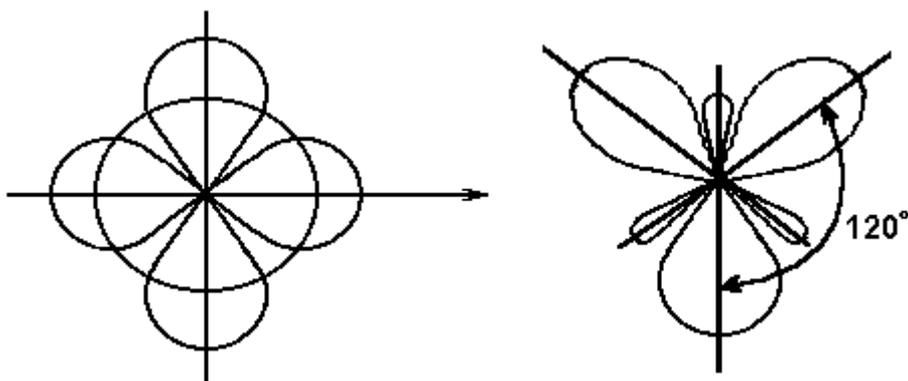


Рис. 9. Расположение электронных облаков при  $sp_2$ -гибридизации: а —  $(s + p + p)$ -облака, б — три  $sp_2$ -облака.

При гибридизации типа  $sp_3$ , в которой принимает участие одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали, образующиеся равноценные четыре орбитали вытянуты в направлениях к вершинам тетраэдра.

У атомов элементов III и последующих периодов, имеющих d-орбитали, в гибридизации часто принимают участие две d-, одна s- и три p-орбитали ( $sp_3d_2$ -гибридизация). В этом случае образуется шесть равноценных гибридных орбиталей, направленных к вершинам октаэдра.

$\sigma$ -Связи осуществляются за счёт перекрывания как гибридизованных, так и негибридизованных орбиталей,  $\pi$ -связи — исключительно за счёт перекрывания негибридизованных орбиталей. Направленность  $\sigma$ -связей обуславливает структуру молекулы. Одинарная связь между атомами — всегда  $\sigma$ -связь. В молекулах, содержащих кратные связи, одна  $\sigma$ -связь, а остальные  $\pi$ -связи. Например, в молекуле азота, имеющей тройную связь ( $:N\equiv N:$ ), содержится одна  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи.

Геометрическая форма молекул соединений зависит от типа гибридных орбиталей, участвующих в образовании ковалентных связей. Гибридным sp-орбиталям отвечает линейная структура молекул,  $sp_2$ -гибридизация приводит к образованию плоских треугольных молекул, при  $sp_3$ -гибридизации образуются молекулы тетраэдрической формы, результат гибридизации типа  $sp_3d_2$  — молекулы октаэдрической конфигурации.

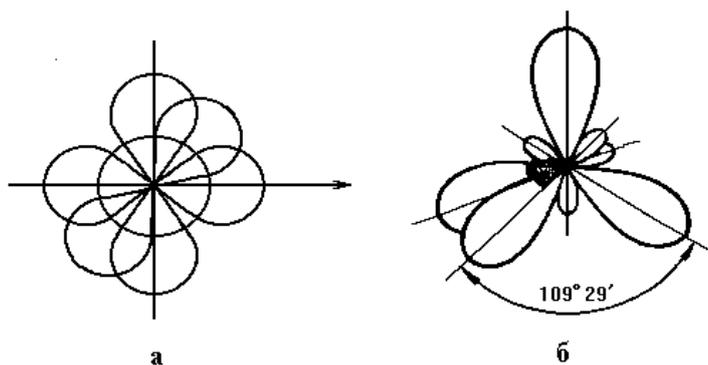


Рис. 10. Расположение электронных облаков при  $sp_3$ -гибридизации: а — ( $s + p + p + p$ )-облака, б — четыре  $sp_3$ -облака.

Например, в молекуле метана атом углерода образует четыре  $\sigma$ -связи с атомами водорода, при этом осуществляется,  $sp_3$ -гибридизация орбиталей, и молекула имеет форму тетраэдра. В молекуле этилена каждый атом углерода соединен  $\sigma$ -связями с атомами водорода. Соединение двух атомов углерода между собой осуществляется одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связью. Поскольку одна p-орбиталь атома углерода участвует в образовании  $\pi$ -связи, гибридизация  $sp_2$  осуществляется за счет одного s- и двух p-электронов, и молекула этилена имеет треугольную форму. В молекуле ацетилена  $H-C\equiv C-H$  имеются две  $\pi$ -связи, образованные двумя p-орбиталями атома углерода. Следовательно, в этом случае в гибридизации может принять участие лишь одна, оставшаяся свободной, p-орбиталь. Именно поэтому в молекуле ацетилена

происходит  $sp$ -гибридизация, и молекула ацетилена линейна. В молекуле диоксида углерода  $O=C=O$  атом углерода образует две  $\pi$ -связи с атомами кислорода. В образовании  $\sigma$ -связей принимают участие две гибридные  $sp$ -орбитали, поэтому молекула  $CO_2$  линейна.

$sp$ -гибридизация имеет место, например, при образовании галогенидов  $Be$ ,  $Zn$ ,  $Co$  и  $Hg$  (II). В валентном состоянии все галогениды металлов содержат на соответствующем энергетическом уровне  $s$  и  $p$ -неспаренные электроны. При образовании молекулы одна  $s$ - и одна  $p$ -орбиталь образуют две гибридные  $sp$ -орбитали под углом  $180^\circ$ .

Экспериментальные данные показывают, что все галогениды  $Be$ ,  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Hg$  (II) линейны и обе связи имеют одинаковую длину.

$sp^2$ -гибридизация. В результате гибридизации одной  $s$ -орбитали и двух  $p$ -орбиталей образуются три гибридные  $sp^2$ -орбитали, расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу.

$sp^3$ -гибридизация характерна для соединений углерода. В результате гибридизации одной  $s$ -орбитали и трех  $p$ -орбиталей образуются четыре гибридные  $sp^3$ -орбитали, направленные к вершинам тетраэдра с углом между орбиталями  $109,5^\circ$ .

Гибридизация проявляется в полной равноценности связей атома углерода с другими атомами в соединениях, например, в  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $C(CH_3)_4$  и др.

В гибридизацию могут включаться не только  $s$ - и  $p$ -, но и  $d$ - и  $f$ -орбитали.

При  $sp^3d^2$ -гибридизации образуется 6 равноценных облаков. Она наблюдается в таких соединениях как  $[SiF_6]$ ,  $[Fe(CN)_6]$ .

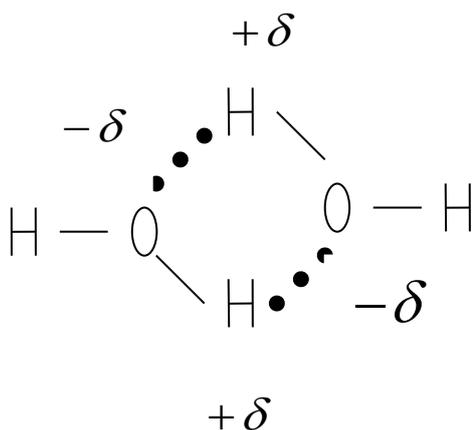
Представления о гибридизации дают возможность понять такие особенности строения молекул, которые не могут быть объяснены другим способом.

Гибридизация атомных орбиталей (АО) приводит к смещению электронного облака в направлении образования связи с другими атомами. В результате области перекрывания гибридных орбиталей оказываются больше, чем для чистых орбиталей и прочность связи увеличивается.

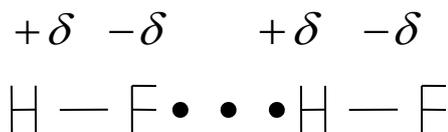
### Водородная связь

Водородная связь является особым видом химической связи. Известно, что соединения водорода с сильно электроотрицательными неметаллами, такими как  $F$ ,  $O$ ,  $N$ , имеют аномально высокие температуры кипения. Если в ряду  $H_2Te - H_2Se - H_2S$  температура кипения закономерно уменьшается, то при переходе от  $H_2S$  к  $H_2O$  наблюдается резкий скачок к увеличению этой температуры. Такая же картина наблюдается и в ряду галогенводородных кислот. Это свидетельствует о наличии специфического взаимодействия между молекулами  $H_2O$ , молекулами  $HF$ . Такое

взаимодействие должно затруднять отрыв молекул друг от друга, т.е. уменьшать их летучесть, а, следовательно, повышать температуру кипения соответствующих веществ. Вследствие большой разницы в ЭО химические связи Н–F, Н–O, Н–N сильно поляризованы. Поэтому атом водорода имеет положительный эффективный заряд ( $\delta^+$ ), а на атомах F, O и N находится избыток электронной плотности, и они заряжены отрицательно ( $\delta^-$ ). Вследствие кулоновского притяжения происходит взаимодействие положительно заряженного атома водорода одной молекулы с электроотрицательным атомом другой молекулы. Благодаря этому молекулы притягиваются друг к другу (жирными точками обозначены водородные связи).



Водородной называется такая связь, которая образуется посредством атома водорода, входящего в состав одной из двух связанных частиц (молекул или ионов). Энергия водородной связи (21–29 кДж/моль или 5–7 ккал/моль) приблизительно в 10 раз меньше энергии обычной химической связи. И тем не менее, водородная связь обуславливает существование в парах димерных молекул  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{HF})_2$  и муравьиной кислоты.



В ряду сочетаний атомов HF, HO, HN, HCl, HS энергия водородной связи падает. Она также уменьшается с повышением температуры, поэтому вещества в парообразном состоянии проявляют водородную связь лишь в незначительной степени; она характерна для веществ в жидком и твердом состояниях. Такие вещества как вода, лед, жидкий аммиак, органические кислоты, спирты и фенолы, ассоциированы в димеры, тримеры и полимеры. В жидком состоянии наиболее устойчивы димеры.

## Модуль № 4

### ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Рассматриваемые вопросы:

1. Термохимические законы.
2. Энтальпии образования химических соединений.
3. Термохимические расчеты.

4. Энтропия.
5. Энергия Гиббса.
6. Направленность химических процессов. Оценка пожарной опасности веществ по энергии Гиббса.

Химическое превращение – это качественный скачок, при котором исчезают одни вещества и появляются другие. Происходящая при этом перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул сопровождается выделением или поглощением тепла, света, электричества и т.д. – превращением химической энергии в другие виды энергии.

Энергетические эффекты химических реакций изучает термохимия. Данные об энергетических эффектах используются для выяснения направленности химических процессов, для расчета энергетических балансов технологических процессов и т.д. С их помощью можно рассчитать температуру горения различных веществ и материалов, температуру пожаров и т.п.

Состояние системы (вещества или совокупности рассматриваемых веществ) описывают с помощью ряда параметров состояния –  $t$ ,  $p$ ,  $m$ . Для характеристики состояния системы и происходящих в ней изменений важно знать также изменение таких свойств системы, как ее внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)  $G$ . По изменению этих свойств системы можно судить, в частности, об энергетике процессов.

Химические реакции обычно протекают при постоянном объеме  $V = \text{const}$ ,  $\Delta V = 0$  (например, в автоклаве) или при постоянном давлении  $p = \text{const}$  (например, в открытой колбе), т.е. является соответственно изохорными или изобарными процессами.

Энергетический эффект химического процесса возникает за счет изменения в системе внутренней энергии  $U$  или энтальпии  $H$ . Внутренней энергией системы называют энергию всех видов движения и взаимодействия тел или частиц, составляющих систему (кинетическая энергия межмолекулярного взаимодействия, вращательная энергия, колебательное движение атомов и групп в молекуле, энергия взаимодействия электронов между собой и с ядрами).

Предположим, что некоторая система за счет поглощения теплоты  $q$  переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение работы против внешних сил  $A$ :  $q = \Delta U + A$  или  $\Delta U = q - A$ .

Приведенное уравнение выражает закон сохранения энергии (который называется также первым законом термодинамики), т.е. означает что сумма

изменения внутренней энергии и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте. Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ, во-первых, нагревается, т.е. его внутренняя энергия возрастает, а во-вторых, расширяется, т.е. производит работу подъема поршня  $A$ .

Вообще, следует отметить, что ни запасом теплоты, ни запасом работы система не обладает. Система обладает лишь запасом внутренней энергии, а теплота и работа показывают, каким способом изменяется внутренняя энергия системы.

Для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления. В первом приближении (при  $p = \text{const}$ ) она равна произведению давления  $p$  на изменение объема системы  $\Delta V$  при переходе ее из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

При изохорном процессе ( $V = \text{const}$ ), поскольку изменения объема системы не происходит,  $A = 0$ . Тогда переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:  $q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$ . Таким образом, если химическая реакция протекает при постоянном объеме, то выделение или поглощение теплоты  $q_V$  связано с изменением внутренней энергии системы.

При изобарном процессе ( $p = \text{const}$ ) тепловой эффект  $q_p$  равен:

$$q_p = \Delta U + p\Delta V; \quad q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad \text{или} \\ q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Введем обозначение  $U + pV \equiv H$ .

Тогда  $q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ .

Величину  $H$  называют энтальпией. Энтальпию можно рассматривать как энергию расширенной системы. Таким образом, если при изохорном процессе энергетический эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы  $q_V = \Delta U$ , то в случае изобарного процесса он равен изменению энтальпии системы  $q_p = \Delta H$ .

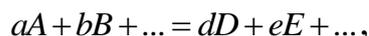
Химические и физические изменения в системе, как правило, сопровождаются выделением и поглощением теплоты. *Наибольшую теплоту, которую можно получить при химическом процессе при данной температуре, называют тепловым эффектом процесса.* Процессы в химии, при которых теплота выделяется, называются экзотермическими, а процессы, при которых теплота поглощается, - эндотермическими. Тепловые эффекты экзотермических реакций в термохимии принято считать положительными, а эндотермических функций - отрицательными. В отличие от термохимии в химической термодинамике, наоборот, положительные

значения принимаются для тепла ( $Q$ ), поглощенного системой. С целью согласовать систему знаков, будем тепловой эффект процесса обозначать через  $Q$  и считать, что

$$Q = -q, \text{ т.е. } Q_V = -\Delta U; Q_P = -\Delta H.$$

(В химической термодинамике:  $q$  – поглощаемая энергия – положительна;  $q$  – отдаваемая (излучаемая) энергия – отрицательна.)

Энергетический эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, отличается от энергетического эффекта реакции, протекающей при постоянном объеме, на величину  $p\Delta V$ . Для химического процесса, протекающего изобарически,  $\Delta V$  представляет собой разность между суммой объемов исходных веществ и продуктов реакции. Так, для реакции, записанной в общем виде:



изменение объема определяется равенством

$$\Delta V = \sum V_{\text{прод}} - \sum V_{\text{исх}} = (dV_D + eV_e + \dots) - (aV_A + bV_B + \dots),$$

где  $V_A, V_B, \dots, V_D, V_E, \dots$  – молярные объемы веществ  $A, B, \dots, D, E, \dots$ ;  $\sum V_{\text{прод}}$  – сумма молярных объемов продуктов реакции;  $\sum V_{\text{исх}}$  – сумма молярных объемов исходных веществ.

Следует отметить, что подавляющее большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому таким реакциям в дальнейшем будет уделено наибольшее внимание.

Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. Абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии определить невозможно. Однако для термохимических расчетов это несущественно, т.к. здесь представляет интерес энергетический эффект процесса, т.е. изменение состояния системы – изменение значений  $U$  и  $H$  ( $\Delta U$  и  $\Delta H$ ).

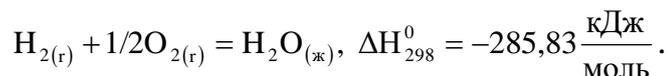
При экзотермических реакциях теплота выделяется, т.е. уменьшается энтальпия, или внутренняя энергия системы, и значения  $\Delta H$  и  $\Delta U$  для них отрицательны.

При эндотермических реакциях теплота поглощается, т.е.  $H$  и  $U$  системы возрастают, а  $\Delta H$  и  $\Delta U$  имеют положительные значения (это значит, что продукт реакции менее устойчив, чем исходное вещество).

Для того, чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные. За стандартные принимают давление 101325 Па и температуру 25 °С (298,15 К). Стандартные тепловые эффекты принято обозначать  $\Delta H_{298}^0$  ( $\Delta U_{298}^0$ ).

Уравнения химических реакций с указанием тепловых эффектов называют термохимическими уравнениями.

Термохимическое уравнение реакции синтеза 1 моля воды имеет вид:

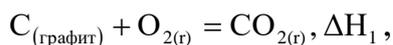


В термохимических уравнениях указывается также агрегатное состояние и полиморфная модификация реагирующих и образующихся веществ: г – газовое, ж – жидкое, к – кристаллическое и т.д.

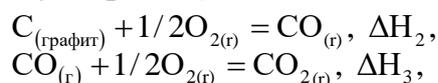
В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный Гессом Г.И. (1841):

*Тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.*

Так, образование оксида углерода (IV) из графита и кислорода можно рассматривать или как непосредственный результат взаимодействия простых веществ:



или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II):



или суммарно



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты образования  $\text{CO}_2$  как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования и сгорания  $\text{CO}$  равны

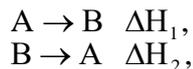
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

По приведенному равенству нетрудно вычислить одну из величин  $\Delta H$ , зная две другие. Как известно, тепловые эффекты образования  $\text{CO}_2$  ( $\Delta H_1$ ) и горения  $\text{CO}$  ( $\Delta H_3$ ) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования  $\text{CO}$  ( $\Delta H_2$ ) измерить невозможно, т.к. при горении углерода в условиях недостатка кислорода образуется смесь  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Но теплоту образования  $\text{CO}$  можно рассчитать по известным значениям  $\Delta H_1(-393,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$  и  $\Delta H_3(-283,0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$ :  $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$ ;

$$\Delta H_2 = -110,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Следствия из закона Гесса:

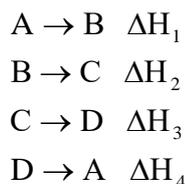
1. Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции с обратным знаком, т.е. для реакций



отвечающие им тепловые эффекты  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  связаны равенством

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

2. Если в результате ряда последовательных химических реакций система приходит в состояние, полностью совпадающее с исходным (круговой процесс), то сумма тепловых эффектов этих реакций равна нулю, т.е. для ряда реакций



сумма их тепловых эффектов

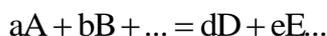
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0.$$

В термохимических расчетах широко используют энтальпии (теплоты) образования веществ.

Под энтальпией образования понимают тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ. Обычно используют стандартные энтальпии образования. Их обозначают  $\Delta H_{\text{обр.}298}^0$  или  $\Delta H_{f298}^0$  (часто один из индексов опускают; f – от англ. formation).

Стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный кислород, жидкий бром, кристаллический иод, ромбическая сера, графит и т.д.), принимают равными нулю.

Согласно закону Гесса *тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ*. Для реакций вида



тепловой эффект  $\Delta H_{\text{х.р.}}$  определяется равенством

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = (d\Delta H_{f,D}^0 + e\Delta H_{f,E}^0 + \dots) - (a\Delta H_{f,A}^0 + b\Delta H_{f,B}^0 + \dots)$$

или

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{f,\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{f,\text{исх}}^0.$$

Примеры.

1. Для реакции взаимодействия кристаллического оксида алюминия и газообразного оксида серы (VI)

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \quad -167,0 \quad -396,1 \quad -3442,2 \quad \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \Delta H_{f,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - [\Delta H_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + 3\Delta H_{f,\text{SO}_3}^0] =$$

$$= (-3442,2) - [(-1676,0) + 3 \cdot (-396,1)] = -577,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

2. Реакция термического разложения  $\text{CaCO}_3$ :

$$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \quad \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad -1206,9 \quad -635,5 \quad -393,5$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = [(-635,5) + (-393,5)] - (-1206,9) = 177,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

3. Реакция разложения бертолетовой соли

$$2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \quad -391,2 \quad -435,9 \quad 0$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = [2 \cdot (-435,9) + 0] - 2 \cdot (-391,2) = -89,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Энтальпии образования известны примерно для 4000 веществ в различных агрегатных состояниях. Это позволяет чисто расчетным путем установить энергетические эффекты самых разнообразных процессов.

Большинство процессов представляет собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение в упорядоченности расположения частиц относительно друг друга.

Частицам (атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Так, если, например, баллон с газом соединить с сосудом, то газ из баллона будет распределяться по всему объему сосуда. При этом система из более упорядоченного состояния (с меньшим беспорядком) переходит в состояние менее упорядоченное (с большим беспорядком).

*Количественной мерой беспорядка является энтропия S.*

Или другими словами: энтропия – мера неупорядоченности системы. Ее представляют как логарифмическое выражение вероятности существования вещества или различных его форм:

$$S = k \ln W,$$

где S – энтропия,  $k = \frac{R}{N}$  – коэффициент пропорциональности (k – постоянная Больцмана), W – термодинамическая вероятность существования вещества или

какой-либо его формы, т.е. число возможных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию вещества.

При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное энтропия возрастает ( $\Delta S > 0$ ). Чтобы оценить изменение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2 необходимо, как обычно, из величины какого-либо свойства, характеризующего конечное состояние, вычесть величину того же свойства, характеризующего начальное состояние:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \kappa \ln W_2 - \kappa \ln W_1 = \kappa \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

II закон термодинамики: в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т.е.  $\Delta S > 0$ .

Переход же системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное связан с уменьшением энтропии, и самопроизвольное протекание подобного процесса менее вероятно. Так, ясно, что в рассматриваемом примере невероятно, чтобы газ самостоятельно собрался в баллоне.

В случае перехода системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное энтропия системы уменьшается ( $\Delta S < 0$ ).

Нетрудно понять, что энтропия возрастает при переходе жидкости в пар, при растворении кристаллического вещества, при расширении газов и т.д. Во всех этих случаях наблюдается уменьшение порядка в относительном расположении частиц. Наоборот, в процессах конденсации, кристаллизации веществ энтропия уменьшается.

Вероятность существования различных соединений вещества (газ, кристаллическое, жидкое) можно описать как некоторое свойство и количественно выразить значением энтропии  $S$ . [Энтропия может измеряться в энтропийных единицах  $1 \text{ э.е.} = 1 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град.}) = 4,1868 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{град.}$ ] Энтропии веществ, как и энтальпии их образования, принято относить к определенным условиям. Обычно это стандартные условия. Энтропию в этом случае обозначают  $S_{298}^0$  и называют стандартной.

В соответствии со степенью беспорядка энтропия вещества в газовом состоянии значительно выше, чем в жидком, а тем более – в кристаллическом.

Например,  $S_{298, H_2O(ж)}^0 = 69,96 \text{ э.е.}$ ,  $S_{298, H_2O(пар)}^0 = 188,74 \text{ э.е.}$

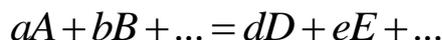
При данном агрегатном состоянии энтропия тем значительнее, чем больше атомов в молекуле. Например,

$$S_{298, O_3(r)}^0 = 238,8 \text{ э.е.}, \quad S_{298, O_2(r)}^0 = 205,03 \text{ э.е.};$$

$$S_{298, CO}^0 = 197,7 \text{ э.е.} \quad S_{298, CO_2}^0 = 213,6 \text{ э.е.}$$

Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия. Энтропия возрастает с увеличением степени дисперсности частиц вещества.

Для химических реакций в целом



изменение энтропии будет

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S_{\text{прод.}} - \sum S_{\text{исх.}} = (dS_D + eS_E + \dots) - (aS_A + bS_B + \dots).$$

Об изменении энтропии в химической реакции можно судить по изменению объема в ходе реакции:



Если в реакции участвуют только твердые и образуются только твердые вещества или число молей газообразного вещества не изменяется, то изменение энтропии в ходе ее очень незначительно.

*В стандартных условиях энтропия простого вещества не равна нулю.*

III закон термодинамики: энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов при температуре 0 К, равна нулю.

Стремление системы к возрастанию энтропии называют энтропийным фактором. Этот фактор тем больше, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор оценивается произведением  $T \cdot \Delta S$ .

Стремление системы к понижению потенциальной энергии называют энтальпийным фактором. Количественно эта тенденция системы выражается через тепловой эффект процесса, то есть значением  $\Delta H$ .

*Самопроизвольно, то есть без затраты работы извне, система может переходить из менее устойчивого состояния в более устойчивое.*

В химических процессах одновременно действуют две тенденции: стремление частиц объединиться за счет прочных связей в более сложные, что уменьшает энтальпию системы, и стремление частиц разъединиться, что увеличивает энтропию. Иными словами, проявляется действие двух прямо противоположных факторов – энтальпийного ( $\Delta H$ ) и энтропийного ( $T \cdot \Delta S$ ). Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянных  $T$  и  $p$ , отражает изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  (или изобарно–изотермического потенциала):

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

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса. Условием принципиальной возможности являются неравенство:

$$\Delta G < 0 \text{ (условие самопроизвольности).}$$

Иными словами, самопроизвольно протекают реакции, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном.

Увеличение энергии Гиббса ( $\Delta G > 0$ ) свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления процесса в данных условиях.

Если же  $\Delta G = 0$ , то система находится в состоянии химического равновесия.

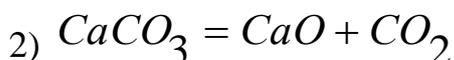
В соответствии с уравнением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, то есть когда  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ .

При других сочетаниях  $\Delta H$  и  $\Delta S$  возможность процесса определяют либо энтальпийный, либо энтропийный фактор.

Рассмотрим две следующие реакции:



$$\Delta H_{x.p.}^0 = -177,88 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta S_{298}^0 = -160,48 \frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}; \Delta G = -130,22 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$



$$\Delta H_{x.p.}^0 = 177,88 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta S_{298}^0 = 160,48 \frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}; \Delta G_{к.p.1500}^0 = -62,84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Первая реакция экзотермическая, протекает с уменьшением объема. Возможность этой реакции ( $\Delta G < 0$ ) определяется действием энтальпийного фактора, которое перекрывает противодействие энтропийного фактора:  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

Вторая реакция эндотермическая. Протекает с увеличением объема. Возможность этой реакции ( $\Delta G < 0$ ), наоборот, определяется энтропийным фактором. При высокой температуре энтропийный фактор перекрывает энтальпийный фактор:  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ . Реакция протекает самопроизвольно.

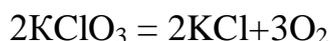
Согласно уравнению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  влияние температуры на  $\Delta G$  определяется знаком и величиной  $\Delta S$ .

Для реакции с  $\Delta S > 0$  ( $2\text{C} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{CO}$ ) повышение температуры приводит к увеличению отрицательного значения  $\Delta G$ . Для реакции с  $\Delta S < 0$  ( $2\text{Hg} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{HgO}$ ) с повышением температуры отрицательное значение  $\Delta G$  уменьшается; в этом

случае высокотемпературный режим препятствует протеканию процесса. При соответствующей температуре  $\Delta G$  приобретает положительное значение, и реакция должна протекать в обратном направлении. Если же при протекании процесса энтропия системы не изменяется ( $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ), то значение  $\Delta G$  реакции от температуры практически не зависит.

*При высоких температурах самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, при низких температурах – только экзотермические реакции.*

Процессы, протекающие с уменьшением энтальпии ( $\Delta H < 0$ ) и увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ), практически необратимы. В этом случае  $\Delta G$  всегда будет иметь отрицательное значение, какую бы температуру не применяли. Так, для реакции

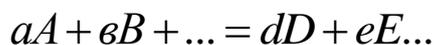


$$\Delta H_{x.p.}^0 = -89,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \Delta S_{298}^0 = 494,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}, \Delta G > 0 \text{ при любой температуре.}$$

*Под стандартной энергией Гиббса образования  $\Delta G_f^0$  понимают изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моля вещества в стандартных условиях из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии.*

Стандартная энергия Гиббса образования простого вещества, устойчивого в стандартных условиях, равна нулю.

Изменение энергии Гиббса, как и изменение энтальпии системы, не зависит от пути процесса. Поэтому для реакции вида



изменение стандартной энергии Гиббса  $\Delta G_{x.p.}^0$  равно разности между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \sum \Delta G_{t, \text{прод.}}^0 - \sum \Delta G_{t, \text{исх.}}^0 = (d\Delta G_{t,D}^0 + e\Delta G_{t,E}^0 + \dots) - (a\Delta G_{t,A}^0 + b\Delta G_{t,B}^0).$$

Для реакции  $NO + 1/2O_2 = NO_2$

$$\Delta G_f^0 \quad 86,58 \quad 0 \quad 51,5 \quad \Delta G_{x.p.}^0 = 51,5 - (86,58 + 0) = -35,08 \text{ кДж/моль.}$$

При пользовании значениями  $\Delta G_f^0$  критерием принципиальной возможности процесса в нестандартных условиях следует принять условие  $\Delta G^0 \ll 0$ , а критерием принципиальной невозможности осуществления процесса - неравенство  $\Delta G^0 \gg 0$ . Равенство  $\Delta G_{x.p.}^0 = 0$  означает, что система находится в равновесии.

Во многих случаях значениями  $\Delta G_{x.p.}^0$  можно пользоваться лишь для приближенной оценки направления протекания реакций.

Чем отрицательнее значение  $\Delta G_f^0$  вещества, тем данное химическое соединение устойчивее. И наоборот, чем положительней  $\Delta G_f^0$ , тем менее устойчиво данное вещество.

$\Delta G_f^0$	Состояние	$\Delta G_{x.p.}^0$ , ккал/моль
известны для немногих соединений, но вместе с тем с помощью $\Delta H_{f,298}^0$ и $\Delta S_{f,298}^0$	CF <sub>4</sub>	-375,8 (вещество инертное, стабильное)
	NCI <sub>3</sub> (ж)	70 (вещество взрывоопасное)
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-5,61
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14,99
	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	46,47

можно вычислить  $\Delta G_{x.p.}^0$  для десятков тысяч реакций, в том числе предполагаемых и не изученных экспериментально.

В складских помещениях сосредоточены большие количества разнообразных по ассортименту и физико-химическим (в том числе и пожароопасным) свойствам веществ. При нарушении правил хранения возможно образование смесей, способных к экзотермическим реакциям. Такие смеси представляют значительную пожарную опасность. Одни смеси, образованные при контакте негорючего окислителя с горючим, самовозгораются (KMnO<sub>4</sub>+глицерин; CrO<sub>3</sub>+ацетон). Другие смеси воспламеняются или взрываются от удара, трения или нагревания (KClO<sub>3</sub>+сера). Третьи смеси, образованные из негорючих компонентов, при взаимодействии нагревается от теплоты реакции (CaO+вода) или взрываются (KClO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Пожарную опасность веществ и их смесей можно определить по энергии Гиббса  $\Delta G_{x.p.}^0$ , которая является мерой реакционной способности веществ. Как было показано ранее, реакции между веществами, сопровождающиеся большой потерей энергии Гиббса, протекают самопроизвольно и до конца, иногда приобретают взрывной характер. В этих реакциях энергия Гиббса отрицательна, то есть в исходном состоянии системы (реагирующих веществ) она больше, чем в конечном (продуктов реакции).

Ориентировочно за величину, определяющую направленность процесса, принимают значение 41,8 кДж/моль. Если для реакции расчетом получено  $\Delta G_{x.p.}^0 < -41,8 \text{ кДж/моль}$ , то реакция возможна не только в стандартных, но и в нестандартных условиях.

Если  $\Delta G_{x.p.}^0 > 41,8 \text{ кДж/моль}$ , то процесс невозможен как в стандартных, так и в иных условиях. По изменению энергии Гиббса от -41,8 до 41,8 кДж/моль нельзя сделать заключения о возможности протекания процесса в стандартных условиях, но

вещества относятся к пожароопасным, хотя эти свойства у них появляются в условиях, отличных от стандартных (например, во время пожара).

Если для веществ по расчету получено  $\Delta G_{x.p.}^0 < 0$ , то вещества, участвующие в реакции, пожароопасны и несовместимы. К совместному хранению такие вещества не допускаются. При  $\Delta G_{x.p.}^0 > 41,8 \text{ кДж/моль}$  вещества совместимы и допускаются к совместному хранению.

Возможность использования энергии Гиббса для оценки пожарной опасности вещества подтверждается следующими примерами.

Пример 1. Определить пожарную опасность разложения твердого окислителя  $\text{KMnO}_4$  при нагревании. Разложение вещества идет по схеме:



Решение. Из справочника термодинамических величин находим  $\Delta G_f^0$  веществ, кДж/моль:

$\text{KMnO}_4$	- 729,6
$\text{K}_2\text{MnO}_4$	- 1169,2
$\text{MnO}_2$	- 467

Находим  $\Delta G_{x.p.}^0$ :

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta G_{f, \text{KMnO}_4}^0 + \Delta G_{f, \text{MnO}_2}^0 - 2\Delta G_{f, \text{KMnO}_4}^0 = -1169,2 - 467 - 2 \cdot (-729,6) = -177 \text{ кДж}.$$

$88,5 \text{ кДж/моль} < - 41,8 \text{ кДж/моль}$  – процесс разложения  $\text{KMnO}_4$  идет самопроизвольно.

Практически разложение марганцовки при стандартных условиях не происходит. Несмотря на это,  $\text{KMnO}_4$  следует считать пожароопасным веществом, так как при  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  процесс становится самопроизвольным и активным, с выделением  $\text{O}_2$ , что представляет пожарную опасность.

Пример 2. Установить пожарную опасность контакта негорючего  $\text{CrO}_3$  с горючей жидкостью ацетоном.



Решение: Находим из справочника  $\Delta G_{f, 298}^0$ , кДж/моль:

$\text{CrO}_3$	- 513,8 кДж/моль
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	- 1059,7 кДж/моль
Ацетон	- 155,5 кДж/моль
$\text{CO}_2$	- 394,6 кДж/моль
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	- 237,4 кДж/моль

$$\Delta G_{x.p.}^0 = 8(-1059,7) + 9(-237,4) + 9(-394,6) - 3(-155,5) - 16(-513,8) = -5478,3 \text{ кДж}.$$

Из расчета на один моль ацетона:  $-1826,1 \text{ кДж/моль} < -41,8 \text{ кДж/моль}$  – возможен самопроизвольный процесс в стандартных условиях.

Эксперимент показывает, что контакт этих веществ приводит к самовозгоранию и взрыву. Следовательно, совместное хранение этих веществ с точки зрения пожарной безопасности недопустимо.

## Модуль № 5

### **СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Рассматриваемые вопросы:

1. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
2. Энергия активации химических реакций.
3. Цепные реакции.
4. Обратимые химические реакции. Химическое равновесие.
5. Факторы, влияющие на химическое равновесие.
6. Управление химическими процессами как фактор, обеспечивающий пожаровзрывобезопасность химических производств.

Химической кинетикой называется учение о скорости химических реакций и ее зависимости от различных факторов (концентрации реагентов,  $t$ ,  $P$ , катализатора и т.д.).

Химические реакции протекают с различной скоростью. Одни реакции заканчиваются в течение долей секунды (разложение взрывчатых веществ), другие – продолжают минутами, часами, сутками, третьи – делятся десятками, сотнями, тысячами лет (процессы, протекающие в земной коре).

Скорость конкретной реакции тоже может изменяться в широких пределах в зависимости от условий ее протекания (смесь водорода и кислорода при обычной температуре может сохраняться без изменений неограниченное время; при введении в нее соответствующего катализатора она реагирует весьма бурно; при  $630 \text{ }^\circ\text{C}$  она реагирует и без катализатора).

Фазой называется часть системы, отличающаяся по своим физическим и химическим свойствам от других частей системы и отделенная от них поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

*Системы, состоящие из одной фазы, называются гомогенными, из нескольких фаз – гетерогенными.* Соответственно реакции, в которых взаимодействующие вещества находятся в одной фазе, называются гомогенными, а реакции, в которых вещества соединяются в различных фазах – гетерогенными.

Скорость гомогенной химической реакции принято выражать изменением концентрации реагирующих веществ или образующихся продуктов реакции в единицу времени. Концентрации исходных веществ в ходе реакции уменьшаются, а концентрации продуктов реакции возрастают во времени. Скорость гомогенной химической реакции по мере израсходования исходных веществ уменьшается.

Средняя скорость реакции  $v_{cp}$  в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  определяется соотношением:

$$v_{cp} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} ; \quad [v] = \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} .$$

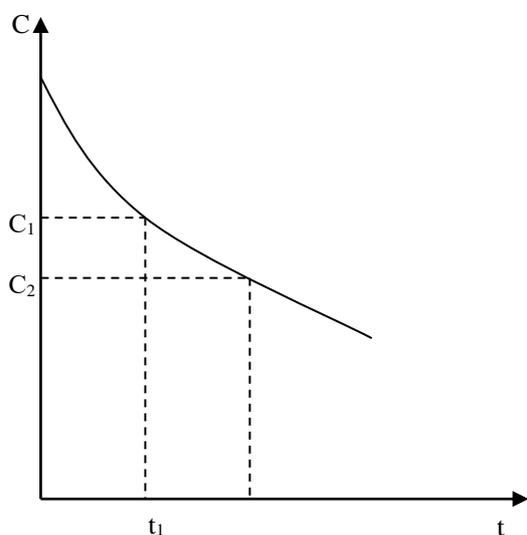


Рис. 5.1. Изменение концентрации исходных веществ во времени.

Мгновенная скорость – это скорость реакции в данный момент времени  $t$ . Она определяется производной от концентрации по времени:

$$v_t = \pm \frac{dc}{dt} .$$

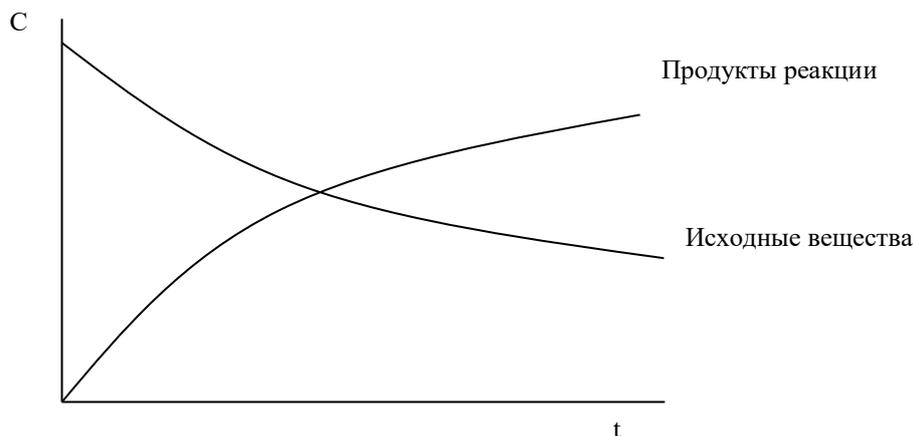


Рис. 5.2. Изменение концентрации реагирующих веществ во времени.

Скорость реакции всегда считается положительной. Если при расчетах берем изменение концентрации исходных веществ, то в указанном выражении ставится знак «-»; если это касается продуктов реакции, то следует принимать знак «+».

Факторы, влияющие на скорость химической реакции:

1. природа реагирующих веществ;
2. концентрация реагентов;
3. температура;
4. катализаторы;
5. дисперсность (для твердых веществ);
6. кислотность среды (для реакции в растворах);
7. форма реактора (для цепных реакций);
8. интенсивность освещения видимыми или УФ-лучами (для фотохимических реакций);
9. интенсивность облучения  $\gamma$ -лучами (для радиационно – химических реакций) и т.д.

#### *Природа реагирующих веществ*

$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  – идет при стандартных условиях.

$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  – не реагирует при стандартных условиях, хотя чисто внешне уравнения данных реакций похожи, но природа веществ различна.

#### *Концентрация реагентов*

Необходимой предпосылкой взаимодействия веществ является столкновение молекул. Число столкновений, а значит и скорость химической реакции, зависит от концентрации реагирующих веществ: чем больше молекул, тем больше и столкновений.

Закон действующих масс

Для реакции  $aA + bB \rightarrow cC$  скорость прямой реакции

$$v_{пр.} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

где  $[A]$ ,  $[B]$  – молярные концентрации реагирующих веществ А и В;  $k$  – константа скорости химической реакции (данной).

*Физический смысл константы скорости: она равна скорости реакции, когда  $[A]=1$  моль/л и  $[B]=1$  моль/л.*

Гомогенная реакция:  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$

$$v=k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2].$$

Гетерогенная реакция:  $C_{(тв.)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$v=k \cdot [O_2].$$

Считается, что площадь поверхности угля, на которой происходит реакция, остается постоянной в течение длительного времени и ее учитывает коэффициент  $k$ .

#### *Влияние температуры на скорость гомогенных реакций*

Повышение температуры увеличивает скорость движения молекул и вызывает, соответственно, возрастание числа столкновений между ними. Последнее влечет за собой и повышение скорости химической реакции.

В количественном отношении влияние температуры на скорость гомогенных химических реакций может быть выражено в приближенной форме правилом Вант-Гоффа:

*повышение температуры на  $10^\circ$  увеличивает скорость гомогенных химических реакций примерно в 2-4 раза.*

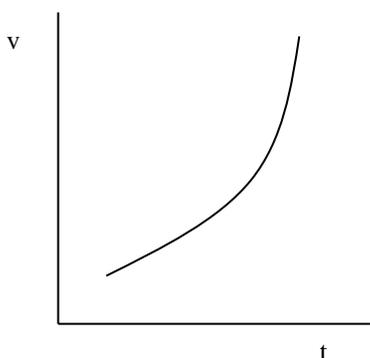


Рис. 5.3. Изменение скорости реакции в зависимости от повышения температуры реакции.

Математически это будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^n; \quad \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции, равный примерно 2ч4.

Если бы каждое столкновение приводило к акту взаимодействия, все реакции должны были бы протекать со скоростью взрыва. На самом деле к актам взаимодействия приводит лишь незначительное число столкновений. К реакции приводят столкновения только активных молекул, запас энергии которых достаточен для совершения элементарного акта реакции. Число активных соударений при данной температуре пропорционально общему содержанию реагирующих молекул. С ростом температуры число активных соударений возрастает гораздо сильнее, чем общее число столкновений.

Для того, чтобы при столкновении молекулы успели прореагировать, химические связи должны быть «расшатаны». Для этого молекула должна обладать повышенным запасом энергии. Молекулы, обладающие этим необходимым запасом энергии, называются *активированными*. При нагревании веществ активизация молекул происходит благодаря ускорению их поступательного движения, а также вследствие усиления колебательного движения атомов и атомных групп в самих молекулах. Все это приводит к ослаблению связей внутри молекул. Таким образом, для того, чтобы молекулы прореагировали, им необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер.

В соответствии с изложенным изменение энергии системы А+В при ее превращении в S может быть графически представлено следующим образом (рис. 5.4.)

Молекула S образуется из А и В в результате перераспределения атомов и химических связей. Для образования молекулы S активированные молекулы А и В при столкновении вначале образуют *активированный комплекс АВ*, внутри которого и происходит перераспределение атомов. Энергия, необходимая для возбуждения молекулы до энергии активирования комплекса, называется *энергией активации*  $E_a$ .

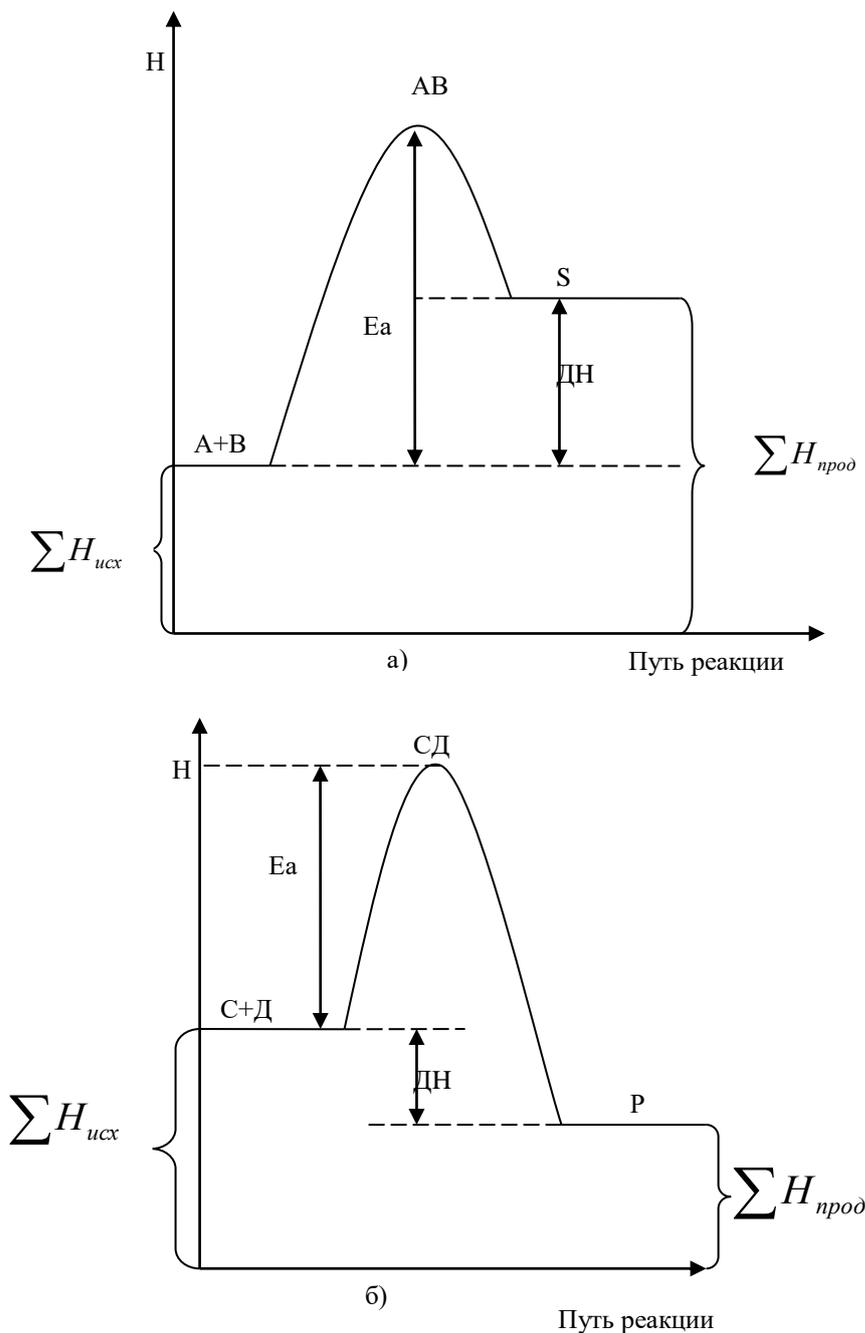


Рис. 5.4. Диаграмма изменения энтальпий для эндотермических (а) и экзотермических (б) процессов.

На рисунке а) видно, что продукты реакции обладают большим запасом энергии, чем исходные вещества, то есть реакция  $A + B \rightarrow S$  эндотермическая. Разность между энергией продуктов реакции и исходных веществ является тепловым эффектом реакции  $\Delta H$ .

Соответствующий график для экзотермической реакции  $C + D \rightarrow P$  представлен на рисунке б).

Взаимосвязь между константой скорости реакции  $k$  и энергией активации  $E_a$  определяется уравнением Аррениуса:

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

где  $A$  – предэкспоненциальный коэффициент, связанный с вероятностью и числом столкновений.

Логарифмирование уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{или} \quad \lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}$$

дает уравнение прямой линии. Знание констант скорости при нескольких температурах позволяет определить энергию активации данной реакции:

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен:

$$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{E_a}{2,3R} \Rightarrow E_a = -2,3R \operatorname{tg} \varphi$$

Энергия активации является тем фактором, посредством которого природа реагирующих веществ влияет на скорость химической реакции.

$E_a < 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  - «быстрые» реакции (ионные реакции в растворах);

$E_a < 40 \div 100 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  - реакции с измеряемой скоростью



$E_a > 100 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  - «медленные» реакции

(синтез  $\text{NH}_3$  при обычных температурах).

Путь реакции может быть изменен введением в систему катализаторов.

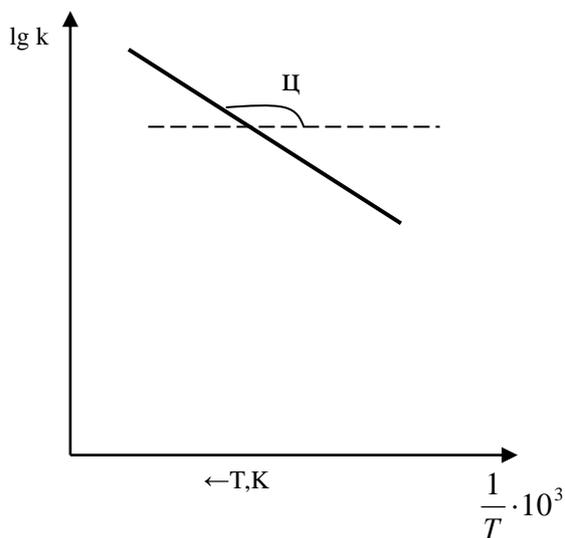


Рис. 5.5. Реакция омыления этилацетата ( $\text{CH}_3\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$ ).

*Катализаторами* называются вещества, которые влияют на скорость химической реакции, но их химический состав сохраняется после промежуточных стадий. Влияние катализаторов на скорость химических реакций называется *катализом*.

Катализаторы могут снижать энергию активации, направляя реакцию по новому пути. Снижение энергии активации приводит к возрастанию доли реакционноспособных частиц и, следовательно, к ускорению процесса взаимодействия. Катализаторы, ускоряющие реакцию, называются положительными. Известны также отрицательные катализаторы (ингибиторы). Они замедляют реакцию, связывая активные промежуточные молекулы или радикалы, и тем самым препятствуют протеканию реакции.

Катализаторы делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные находятся в одном и том же агрегатном состоянии хотя бы с одним из реагентов.

Гомогенный катализ осуществляется чаще всего через образование неустойчивых промежуточных продуктов. Например, реакция  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  требует большой энергии активации  $E_a$ . В присутствии катализатора протекают реакции  $\text{A} + \text{K} \rightarrow \text{AK}$  и  $\text{AK} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{K}$ , где  $\text{K}$  – катализатор.

Если наибольшая из энергий активации  $E_a'$  и  $E_a''$  для этих последовательных реакций меньше, чем энергия активации для реакции без катализатора  $E_a$ , то катализатор является положительным.

Пример гомогенного катализатора:



$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$  – активно протекающая реакция (нитрозный способ серного ангидрида, а из него – серной кислоты) .

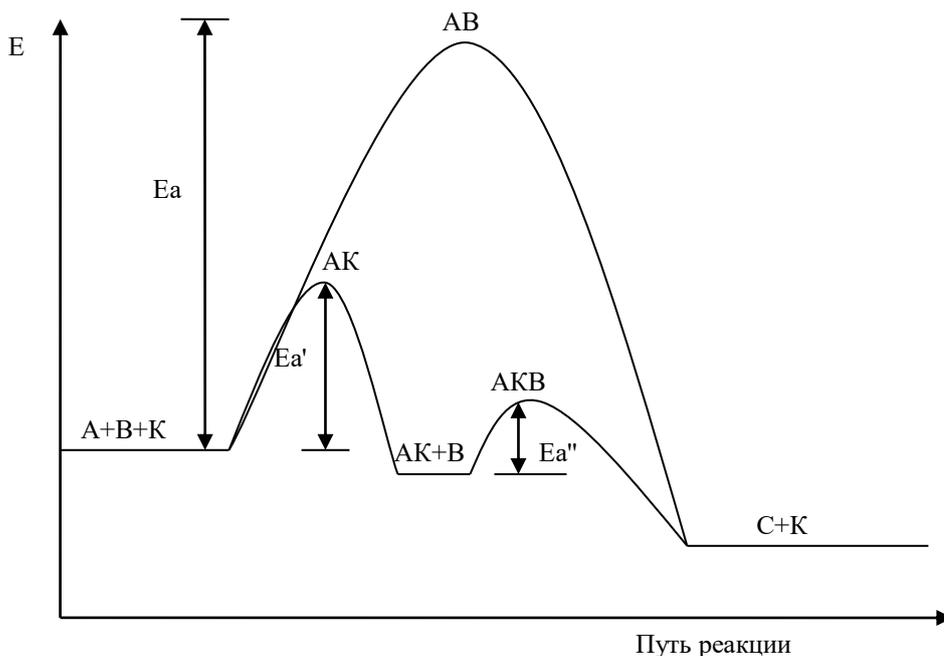
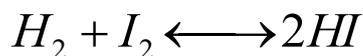


Рис. 5.6. Энергетическая диаграмма хода реакции  $A + B = C$  без катализатора и с катализатором.

Химические реакции делятся на обратимые и необратимые

Химически необратимые реакции при данных условиях идут практически до конца, до полного расхода одного из реагирующих веществ ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$  – никакая попытка получить нитрат из  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  не приводит к положительному результату).

Химически обратимые реакции протекают одновременно при данных условиях как в прямом, так и в обратном направлении. Необратимых реакций меньше, чем обратимых. Примером обратимой реакции служит взаимодействие водорода с иодом:



$$v_{np} = k_{np}[\text{H}_2][\text{I}_2]; v_{обр} = k_{обр}[\text{HI}]^2.$$

Через некоторое время скорость образования HI станет равной скорости его разложения:

$$v_{np} = v_{обр}; k_{np}[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_{обр}[\text{HI}]^2.$$

Иными словами, наступит химическое равновесие:

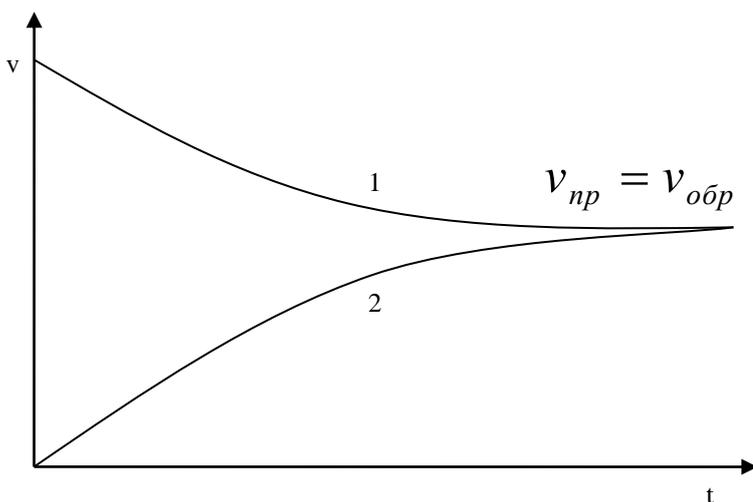


Рис. 5.7. Изменение скорости прямой (1) и обратной (2) реакций с течением времени.

*Химическим равновесием называется состояние системы, при котором скорость образования продуктов реакции равна скорости их превращения в исходные реагенты.*

*Химическое равновесие является динамическим, то есть его установление не означает прекращения реакции.*

Признаки истинного химического равновесия:

1. состояние системы остается неизменным во времени при отсутствии внешних воздействий;
2. состояние системы изменяется под влиянием внешних воздействий, сколь малы бы они ни были;
3. состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

На основании равенства скоростей прямой и обратной реакций при равновесии можно записать:

$$\frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_c.$$

*Таким образом видим, что при установившемся равновесии произведение концентраций продуктов реакции, деленное на произведение концентраций исходных веществ, в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам, для данной реакции при данной температуре представляет собой постоянную величину, называемую константой равновесия.*

В общем виде для реакции



выражение для константы равновесия должно быть записано:

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Концентрации реагентов при установившемся равновесии называются равновесными концентрациями.

В случае гетерогенных обратимых реакций в выражение  $K_c$  входят только равновесные концентрации газообразных и растворенных веществ. Так, для реакции  $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

$$K_c = [\text{CO}_2].$$

При неизменных внешних условиях положение равновесия сохраняется сколько угодно долго. При изменении внешних условий положение равновесия может измениться. Изменение температуры, концентрации реагентов (давления для газообразных веществ) приводит к нарушению равенств скоростей прямой и обратной реакций и, соответственно, к нарушению равновесия. Через некоторое время равенство скоростей восстановится. Но равновесные концентрации реагентов в новых условиях будут уже другими. Переход системы из одного равновесного состояния к другому называется смещением или сдвигом равновесия. Химическое равновесие можно сравнить с положением коромысла весов. Подобно тому, как оно изменяется от давления груза на одну из чашек, химическое равновесие может смещаться в сторону прямой или обратной реакции в зависимости от условий процесса. Каждый раз при этом устанавливается новое равновесие, соответствующее новым условиям.

Численное значение константы обычно изменяется с изменением температуры. *При постоянной температуре значения  $K_c$  не зависят ни от давления, ни от объема, ни от концентраций веществ.*

Зная численное значение  $K_c$ , можно вычислить значения равновесных концентраций или давлений каждого из участников реакции.

Например, допустим, что необходимо вычислить равновесную концентрацию HI, получающуюся в результате реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ . Обозначим исходные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  через  $C$ , а их изменение к моменту равновесия через  $x$  (моль/л). Тогда равновесные концентрации реагентов составляют:

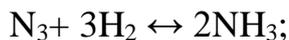
$$[\text{I}_2] = (C - x); [\text{H}_2] = (C - x) = [\text{I}_2]; [\text{HI}] = 2x.$$

Имеем  $K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(c-x)^2}$ . Исходя из этого выражения, можно

рассчитать  $x$  и, значит, равновесные концентрации реагентов.

Для реакций с участием газов удобнее пользоваться парциальными давлениями веществ. Константу равновесия в этом случае обозначают через  $K_p$ .

Существует связь между  $K_c$  и  $K_p$ . На примере реакции синтеза аммиака найдем ее.



$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}.$$

Концентрации веществ в газовой среде можно выразить как отношение числа молей  $n$  вещества к объему системы  $V$ :

$$C = \frac{n}{V}.$$

Значение  $n$  можно найти из уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad n = \frac{pV}{RT}.$$

Получаем  $C = \frac{pV}{RT \cdot V} = \frac{p}{RT}$ .

Выражаем через полученное значение величину  $K_c$ :

$$K_c = \frac{\left[ \frac{p_{NH_3}}{RT} \right]^2}{\left[ \frac{p_{H_2}}{RT} \right]^3 \cdot \left[ \frac{p_{N_2}}{RT} \right]} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} \cdot (RT)^{3+1-2} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} (RT)^2.$$

Или можно записать другим образом:

$$K_c = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} \cdot (RT)^{(n_{исх} - n_{кон})}$$

После незначительных преобразований получим:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-(n_{\text{кон}} - n_{\text{исх}})}$$

или

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n$  - разность коэффициентов в уравнении реакции

$$\Delta n = (d + c) - (a + b).$$

Для реакций, протекающих без изменения объема получаем:

$$K_c = K_p.$$

Существует связь между изменением изобарно-изотермического потенциала химической реакции и константой равновесия, выраженной через парциальное давление компонентов А, В, С, D, Е при равновесии.

Для температуры 298 она выглядит следующим образом:

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \cdot \ln K_p.$$

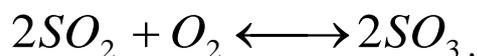
Если  $\Delta G_{298}^0 = 0$ , то  $K_p = 1$ ; если  $\Delta G_{298}^0 \leq -41,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , то  $K_p \geq 10^7$  и прямая реакция практически необратима в стандартных условиях: если  $\Delta G_{298}^0 \geq 41,8 \text{кДж}$ , то  $K_p \ll 10^{-7}$  и обратная реакция практически необратима.

Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется принципом Ле Шателье:

если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в системе усиливаются те процессы, которые стремятся свести это воздействие к минимуму.

#### *Влияние концентраций реагирующих веществ на состояние равновесия*

При контактном способе получения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  в присутствии катализатора (Pt или  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) идет по уравнению:



Если в эту равновесную систему добавить извне  $O_2$ , то в системе усиливается процесс, стремящийся понизить концентрацию  $O_2$ . Таким процессом является прямая реакция  $SO_2$  с  $O_2$  с образованием  $SO_3$ . Таким образом, равновесие в системе сместится в сторону образования  $SO_3$ . К этому же выводу можно прийти при анализе выражения для константы равновесия:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}$$

При увеличении концентрации  $O_2$  (знаменатель в этом выражении) должна возрасти концентрация  $SO_3$  (числитель). Это следует из того, что  $K_c = \text{const}$ . Таким образом, повышение концентрации  $O_2$  сдвинет равновесие к более полному использованию  $SO_2$  и к большему выходу  $SO_3$ .

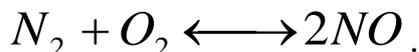
#### *Влияние давления на состояние равновесия*

Давление имеет существенное значение при реакциях между газами.

В результате увеличения давления повышается концентрация реагирующих веществ и, соответственно, скорость реакции.

Рассмотрим возможные случаи.

А). В реакции сумма молей исходных веществ равна сумме молей продуктов реакции. Суммарные соответствующие объемы газов тоже будут равными.



Если увеличить давление в закрытом реакционном сосуде, например, в 2 раза, то объем изменится тоже вдвое. Соответственно, вдвое изменится и концентрация газов. Скорость прямой и обратной реакций возрастает, но в равное количество раз. Поэтому смещения химического равновесия при этом не происходит.

$$\left[ \begin{array}{l} v'_{np} = k_{np} [2N_2] \cdot [2O_2] = 4k_{np} [N_2][O_2] = 4v_{np} \\ v'_{обр} = k_{обр} [2NO]^2 = 4k_{обр} [NO]^2 = 4v_{обр} \end{array} \right]$$

Таким образом, если объемы исходных и конечных газообразных продуктов равновесной системы равны между собой, то изменение давления не нарушает равновесия.

Б). Сумма молей исходных веществ больше суммы молей образующихся продуктов:

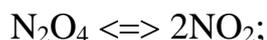


Из четырех молей исходных веществ образуется два моля продуктов - реакция протекает с уменьшением объема. [При повышении давления концентрация

исходных веществ будет увеличиваться в большей степени, чем концентрация продуктов, что приводит к смещению равновесия в сторону образования аммиака.]

$$\left[ \begin{array}{l} v'_{np} = k_{np} [2N_2] \cdot [2H_2]^3 = 16k_{np} [N_2] [H_2]^3 = 16v_{np} \\ v'_{обр} = k_{обр} [2NH_3]^2 = 4k_{обр} [NH_3]^2 = 4v_{обр} \end{array} \right].$$

В). Сумма молей исходных веществ меньше суммы молей продуктов:



$$\left[ \begin{array}{l} v'_{np} = k_{np} [2N_2O_4] = 2v_{np} \\ v'_{обр} = k_{обр} [2NO]^2 = 4v_{обр} \end{array} \right].$$

Прямая реакция ведет к увеличению числа молей вещества в системе, то есть к увеличению давления.

При протекании обратной реакции, наоборот давление в системе падает. Если при установившемся равновесии повысить давление, то система окажет противодействие, стремясь к начальному состоянию. Равновесие будет смещаться в сторону обратной реакции, сопровождающейся понижением давления, то есть в сторону образования  $N_2O_4$ . Если давление снизить, то равновесие сместится в сторону прямой реакции, сопровождающейся повышением давления, то есть в сторону образования  $NO_2$ .

Выводы:

- при изменении давления равновесие смещается только в тех обратимых реакциях, которые сопровождаются изменением объемов газообразных веществ;
- повышение давления сдвигает равновесие в сторону меньших объемов, понижение – в сторону больших объемов.

### Влияние температуры на состояние равновесия



Процесс образования воды является экзотермическим, разложение – эндотермическим.

В соответствии с принципом Ле Шателье при подведении теплоты к этой равновесной системе равновесие должно смещаться в сторону эндотермической реакции, то есть должно приводить к разложению воды. В результате этого произойдет уменьшение равновесной концентрации водяного пара и увеличение равновесных концентраций водорода и кислорода.

Охлаждение этой системы приведет к усилению экзотермического процесса.

Рассмотрим систему:



Понижение температуры смещает равновесие вправо, то есть увеличивает выход  $\text{NH}_3$ . Однако в промышленности этот процесс ведется при довольно высоких температурах. Это вызвано тем, что при низких температурах скорость установления равновесия мала, хотя выход целевого продукта выше.

Таким образом, при нагревании равновесной системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении – в сторону экзотермической реакции.

#### *Влияние катализаторов на состояние равновесия*

Введение катализаторов в равновесную систему не вызывает смещения равновесия, поскольку катализатор, ускоряя прямую реакцию, в такой же мере ускоряет и обратную реакцию. Но введение катализаторов позволяет добиваться наступления равновесия в более короткие сроки.

### **Модуль № 6**

## **РАСТВОРЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Рассматриваемые вопросы:

1. Водные растворы. Способы выражения состава растворов.
2. Разбавленные растворы неэлектролитов.

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 раствором 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.

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

Вода – химическое соединение кислорода с водородом, отвечающее в парообразном состоянии формуле  $H_2O$  (11,9 % масс. водорода и 88,81 % масс. кислорода).

Природная вода, как правило, содержит те или иные примеси. Наиболее чистой природной водой считается дождевая. Однако и она содержит растворенные атмосферные газы ( $O_2$ ,  $CO_2$  и т.д.), некоторые твердые вещества ( $NaCl$ , нитраты и т.д.), микроорганизмы, частички пыли и т.п. В среднем в 1 литре дождевой воды растворено около 34 мг примесей (солей соляной, азотной, сернистой кислот, аммониевых солей).

В морской воде в 1 литре в среднем находится около 35 г растворенных солей ( $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $KCl$ ).

Вода, очищенная от нелетучих растворенных веществ перегонкой, называется дистиллированной.

Вода – самое распространенное огнетушащее вещество, что связано с ее особенностями:

1.  $H_2O$  – высший оксид водорода, не подвергающийся дальнейшему окислению.
2. Процесс фазового перехода жидкость-пар является эндотермическим, что вызывает значительное снижение температуры в зоне горения при ее испарении.
3. Аномально высокая теплоемкость требует значительного подвода тепла для ее нагревания до  $100^\circ$ , т.е. до температуры кипения.
4. Вода обладает хорошей смачивающей способностью по отношению ко многим поверхностям, хорошей растворяющей способностью по отношению ко многим веществам, что дает возможность улучшать ее огнетушащие свойства введением в ее состав различных веществ (ПАВов, солей, щелочных металлов и т.д.).
5. Основным механизмом огнетушащего действия воды является охлаждение зоны горения.

Свойства воды, ограничивающие ее использование.

1. Расширение воды при замерзании. При давлении в 1 атм. вода при  $0^\circ C$  превращается в лед. Наибольшая плотность воды при  $4^\circ C$ . Плотность воды при этой температуре и давлении 1 атм. принята за единицу плотности жидких и твердых веществ. Плотность льда при  $0^\circ C$  составляет  $0,9168 \text{ г/см}^3$ , т.е. он легче жидкой воды.

2. Термическая деструкция, сопровождающаяся выделением кислорода и водорода (при температуре выше 1000 °С).

3. Химическая активность по отношению к щелочным металлам и некоторым другим веществам.

4. Электропроводность воды (совершенно чистая вода электрический ток не проводит).

Молекула воды имеет угловое строение: входящие в состав ядра образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине – ядро атома кислорода. Из восьми электронов, составляющих внешний электронный слой атома кислорода в молекуле воды

..

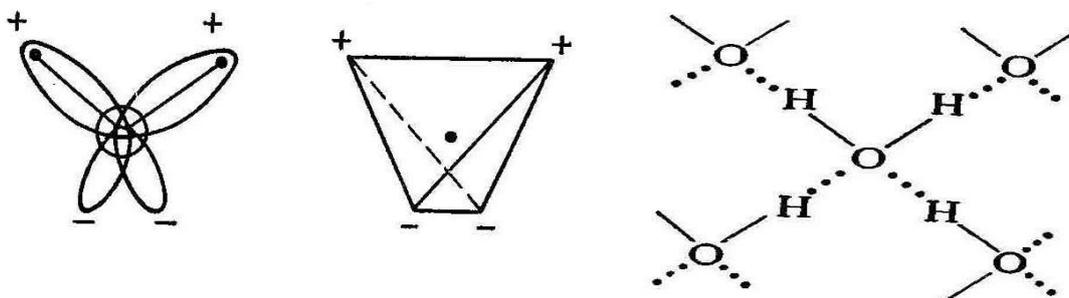
Н : О : Н две электронные пары образуют две ковалентные связи О-Н,

..

остальные четыре электрона представляют собой две неподеленные электронные пары.

Атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Поэтому валентный угол НОН ( $104,3^\circ$ ) близок к тетраэдрическому ( $109,5^\circ$ ). Электроны, образующие связи О-Н, смещены к более электроотрицательному атому кислорода. В результате атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды, и на этих атомах создаются два положительных полюса. Центры отрицательных зарядов неподеленных электронных пар атома кислорода, находящиеся на гибридных  $sp^3$ -орбиталях, смещены относительно ядра атома и создают два отрицательных полюса.

В жидкой воде происходит ассоциация молекул за счет образования водородных связей. В воде атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды согласно схеме



В окислительно–восстановительных реакциях вода играет, как правило, роль среды. Под действием сильных восстановителей при обычной температуре, а в остальных случаях при повышенной температуре, вода проявляет окислительные

свойства, например, окисляет щелочные и щелочноземельные металлы (на холоду), железо, углерод и др. (при температуре накаливания). При взаимодействии с сильными окислителями (фтор, хлор, электрический ток и т.д.) вода склонна проявлять восстановительные свойства.

Растворы однородны в различных частях объема. Растворение вещества часто происходит с выделением или поглощением тепла, иногда с изменением объема (при смешении 1 л  $C_2H_5OH$  и 1 л  $H_2O$  объем полученного раствора равен 1,93 л при 25 °С). В водном растворе происходит образование гидратов, которые являются сравнительно непрочными соединениями растворенных частиц и растворителя (например, безводный  $CuSO_4$  – белое вещество, при его растворении в воде образуется голубой раствор. Окраска раствора обусловлена гидратированными ионами меди). Гидратированные частицы иногда настолько прочны, что при выделении растворенного вещества из раствора в твердую фазу молекулы воды входят в состав кристаллов (так, при выпаривании водного раствора сульфата меди в твердую фазу выделяется соль  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , в которой вода называется кристаллизационной). 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 высокополярных растворителях (так,  $CO$  (малополярное соединение) хорошо растворим в бензоле (неполярное соединение) и ограниченно растворим в воде (полярное соединение)). Вода является хорошим растворителем полярных соединений ( $NH_3$ ,  $C_2H_5OH$ ).

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 ( $NaCl$ ), а для других весьма сильно ( $KNO_3$ ,  $AgNO_3$ ), 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 дополнительное 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*.

### Способы выражения состава растворов

1. 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.

$$w = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}}$$

2. Мольная доля – отношение химического количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме химических количеств всех веществ, составляющих раствор. В случае раствора одного вещества в другом мольная доля растворенного вещества (N<sub>2</sub>) равна

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

а мольная доля растворителя (N<sub>1</sub>)

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где n<sub>1</sub> и n<sub>2</sub> – соответственно количество растворителя и растворенного вещества.

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

$$C_M = \frac{n_{в-ва}}{V_{р-ра}}$$

4. Моляльность (моляльная концентрация) – 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.

$$C_m = \frac{n_{в-ва}}{m_{р-ра}}$$

5. Нормальность (нормальная 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 н.  $H_2SO_4$  означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 эквивалента  $H_2SO_4$ , то есть 98 г  $H_2SO_4$ .

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

Эквивалент кислоты – это её количество, содержащее один эквивалент водорода, способного замещаться металлом.

$$\mathcal{E}_{к-ты} = \frac{M_{к-ты}}{\text{Основность кислоты}}$$

Эквивалент основания – это его количество, которое реагирует с эквивалентами кислот.

$$\mathcal{E}_{основания} = \frac{M_{осн-ия}}{\text{Кислотность основания}}$$

Эквивалент соли может быть вычислен как частное от деления ее молярной массы на произведение числа ионов металла и его валентности:

$$\mathcal{E}_{соли} = \frac{M_{соли}}{n \cdot B}$$

Пользуясь растворами, состав которых выражен нормальностью, легко рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Пусть  $V_1$  раствора вещества 1 с нормальностью  $N_1$  реагирует с  $V_2$  раствора вещества 2 с нормальностью  $N_2$ . Это означает, что в реакцию вступило  $N_1 V_1$  эквивалентов вещества 1 и  $N_2 V_2$  эквивалентов вещества 2. Но вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad \text{и}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

Т.е. объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям.

### Первый закон Рауля

Над каждой жидкостью (растворителем или раствором) устанавливается определенное давление пара, насыщающего пространство. Это давление характеризует состояние равновесия между жидкой фазой и находящимися над нею молекулами растворителя.

Рассмотрим растворы нелетучих веществ, такие, над которыми давление пара обусловлено определенной концентрацией молекул растворителя, а концентрация молекул растворенного вещества практически равна нулю или имеет ничтожно малую величину, которой можно пренебречь. Давление пара над такими растворами меньше, чем давление пара над чистыми растворителями при той же температуре.

Поверхность раствора, в отличие от поверхности чистого растворителя, частично занята молекулами нелетучего растворенного вещества. Это приводит к уменьшению числа молекул растворителя, испаряющихся в единицу времени. Следует также учитывать силы сольватационного воздействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, которые могут быть прочнее сил сцепления молекул растворителя друг с другом.

Таким образом, *добавление к растворителю любого растворимого в нем нелетучего вещества и образование раствора вызывает нарушение состояния равновесия между растворителем и его насыщенным паром и установление нового равновесия, при котором давление пара раствора будет несколько меньше давления пара растворителя при той же температуре.*

Если обозначить давление пара растворителя через  $p_0$ , давление пара раствора через  $p$ , то разность  $p_0 - p = \Delta p$  показывает величину понижения давления пара. Отношение этой разности к давлению пара растворителя показывает относительное понижение давления пара растворителя

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \text{ или } \frac{\Delta p}{p_0}.$$

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

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ или } \frac{\Delta p}{p_0} = N_2,$$

где  $n_2$  и  $n_1$  – количества растворенного вещества и растворителя, соответственно.

После некоторых преобразований закон Рауля можно записать и таком виде:

$$p = p_0 \cdot N_1 \text{ и } \Delta p = p_0 \cdot N_2.$$

### Второй закон Рауля

Наряду с понижением давления пара изменяются также температуры кипения и замерзания указанных растворов. *Растворы кипят при более высокой температуре, а замерзают – при более низкой, по сравнению с соответствующими температурами для чистого растворителя.*

При кипении давление пара жидкости становится равным внешнему давлению. Из-за понижения давления пара раствора его надо нагреть до более высокой температуры, чем растворитель, чтобы давление его пара достигло внешнего давления и раствор мог закипеть.

Для выделения кристаллов льда из раствора последний должен быть охлажден до некоторой температуры, лежащей ниже температуры замерзания воды.

Таким образом, при растворении в воде вещества пределы жидкого состояния раствора расширены по сравнению с растворителем на число градусов, равное сумме повышения температуры кипения раствора  $\Delta t_{\text{кип}}$  и понижения его температуры замерзания  $\Delta t_{\text{зам}}$ . Значения величин  $\Delta t_{\text{кип}}$  и  $\Delta t_{\text{зам}}$  пропорциональны моляльности раствора. Одномоляльные растворы различных веществ (неэлектролитов) характеризуются определенной для данного растворителя величиной повышения температуры кипения и, соответственно, понижения температуры замерзания.

Повышение температуры кипения одномоляльного раствора называется эбулиоскопической постоянной растворителя  $E_{\text{кип}}$ , а понижение температуры замерзания – криоскопической постоянной растворителя  $E_{\text{зам}}$ . Таким образом, в соответствии со вторым законом Рауля повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot m,$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = E_{\text{зам}} \cdot m;$$

где  $E_{\text{кип}}$  и  $E_{\text{зам}}$  – коэффициенты пропорциональности, соответственно – эбулиоскопическая и криоскопическая константы, зависящие только от природы растворителя. Для воды  $E_{\text{зам}} = 1,86$ ;  $E_{\text{кип}} = 0,516$ ;  $m$  – моляльность раствора.

Для случая, когда  $g$  г неэлектролита, молярная масса которого  $M$ , растворены в  $A$  г растворителя можно записать:

$$m = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot A} \quad \text{и} \quad \Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot \frac{g \cdot 1000}{M \cdot A}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = E_{\text{зам}} \cdot \frac{g \cdot 1000}{M \cdot A}.$$

Из этого выражения видно, что в соответствии с физическим смыслом эмбулиоскопической и криоскопической констант

$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \quad \text{и} \quad \Delta t_{\text{зам}} = E_{\text{зам}}, \quad \text{когда } g = M \quad \text{и} \quad A = 1000 \text{ г.}$$

### 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*.

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.

### Растворы электролитов. Гидролиз солей

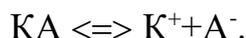
1. Электролитическая диссоциация и причины ее возникновения.
2. Сильные и слабые электролиты.
3. Гидролиз солей.

Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток.

Теорию электролитической диссоциации разработал Сванте Аррениус. Предложенная им теория объяснила поведение и многие свойства электролитов.

Согласно этой теории молекулы электролита в воде или другой среде, характеризующейся большой диэлектрической проницаемостью\*, распадаются на ионы – положительные (катионы) и отрицательные (анионы).

Процесс распада вещества на ионы получил название электролитической диссоциации. Для слабых электролитов она протекает обратимо и выражается следующим примерным уравнением



К электролитам относятся вещества, в молекулах которых атомы связаны сильно полярной или ионной химической связью.

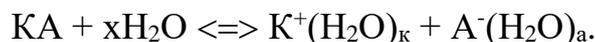
По современным представлениям электролитическая диссоциация в растворе происходит в результате сложного физико–химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя.

Взаимодействие ионов с полярными молекулами растворителя называется сольватацией (для водных растворов - гидратацией) ионов. Сольватация приводит к образованию в растворе ассоциаций между ионами (катионами и анионами) и молекулами растворителя. Процесс растворения вещества  $K^+A^-$  в воде, являющегося соединением с типичной ионной связью, может быть записан следующим образом:



твердое жидкий раствор  
вещество растворитель

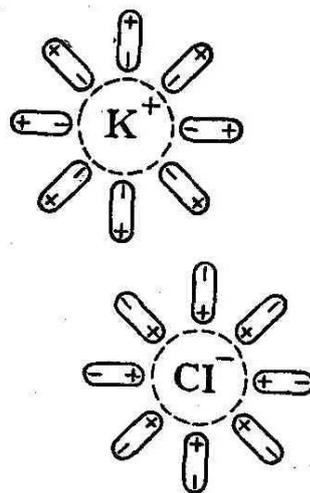
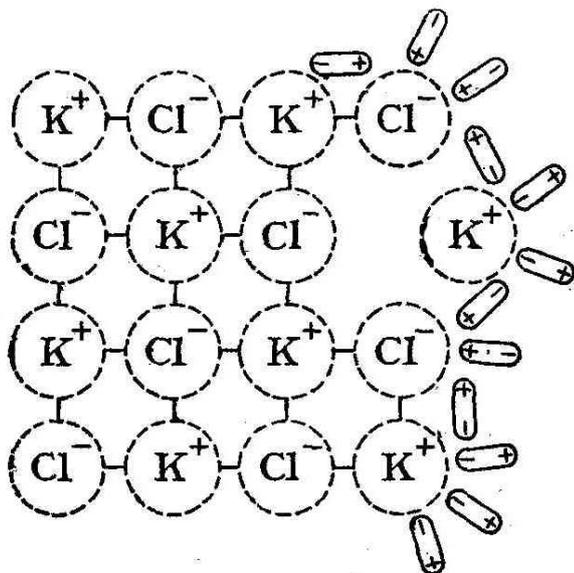
Электролитическая диссоциация полярных молекул (KA) в растворе происходит вследствие ослабления связи, вызванного действием полярных молекул растворителя:



Ассоциации  $K^+(H_2O)_k$  и  $A^-(H_2O)_a$  представляют собой гидратированные катионы и анионы.

---

\* Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  характеризует поляризацию диэлектриков под действием электрического поля E.

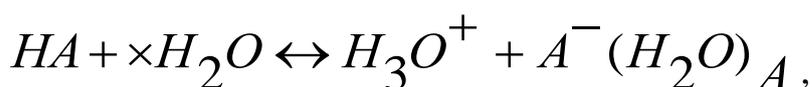


Немаловажное  
значение имеет  
величина

диэлектрической проницаемости растворителя: чем больше последняя, тем больше ослабляются связи между ионами электролита. Это вытекает из формулы закона Кулона  $F = \frac{l_1 l_2}{\epsilon \cdot r^2}$ , где  $F$  – сила взаимодействия между зарядами  $l_1$  и  $l_2$ ,  $r$  расстояние между центрами ионов,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя. Для воды при  $20^\circ$   $\epsilon = 80$ , то есть сила притяжения ионов в водном растворе ослабляется в 80 раз.

Если в растворе дополнительно могут возникнуть еще и водородные связи между молекулами растворителя и атомом водорода растворенного вещества, то процесс диссоциации протекает еще более эффективно.

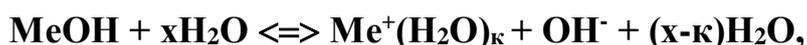
С точки зрения теории электролитической диссоциации кислотой называется соединение, диссоциирующее в водном растворе с образованием гидратированных водородных ионов (гидроксоний-ионов) и кислотного остатка:



где  $H_3O^+$  - ион гидроксония.

Все общие свойства кислот (кислый вкус, способность изменять окраску индикаторов и т.д.) принадлежат иону гидроксония.

Основанием называется соединение, диссоциирующее в водном растворе с образованием отрицательных гидроксид-ионов  $OH^-$ :



где  $Me^+$  - одновалентный катион.

Все общие свойства растворимых оснований (щелочно-мыльный вкус, способность определенным образом изменять окраску индикаторов и т.д.) принадлежат гидроксид-иону.

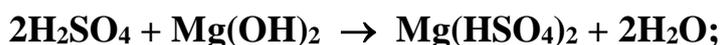
С точки зрения электролитической диссоциации соли можно рассматривать как продукт взаимодействия кислоты и основания:



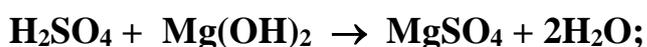
где  $x$  и  $y$  – переменное количество эквивалентов взаимодействующих между собой кислот и оснований.

В зависимости от соотношения  $x$  и  $y$  различают следующие виды солей, диссоциирующих в водных растворах по схеме:

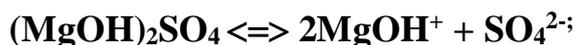
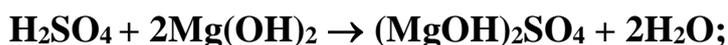
при  $x > y$  – кислые соли



при  $x = y$  – средние (нормальные) соли



при  $x < y$  – основные соли



Как правило, все соли относятся к сильным электролитам.

Сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы на ионы.

В воде, являющейся растворителем, статистически равномерно распределяются полностью гидратированные катионы и анионы сильного электролита. Электростатическое взаимодействие между ионами ослабляется до минимума большими расстояниями между ними и гидратными оболочками, выполняющими экранирующую роль.

В отличие от сильных электролитов диссоциация слабых электролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие.

Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован рядом величин: степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , константой электролитической диссоциации  $K$  и др.

Степень электролитической диссоциации  $\alpha$  – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества в растворе.

$\alpha$  может измеряться в долях единицы или в процентах.  $\alpha = 0$ , если диссоциация отсутствует;  $\alpha = 1$  или  $\alpha = 100\%$  при полной диссоциации электролита.

К процессу электролитической диссоциации, как к обратимому процессу, можно применять принцип Ле Шателье и выявить влияние внешних факторов на состояние равновесия, приводящее к изменению значения  $\alpha$ .

Для смещения равновесия



слева направо, то есть в сторону диссоциации, необходимо увеличить массу растворителя. Это означает, что:

1. диссоциация слабых электролитов проходит эффективнее в разбавленных растворах, чем в концентрированных. Иными словами,  $\alpha$  возрастает с уменьшением концентрации электролита в растворе и принимает максимальное значение  $\alpha = 1$  в бесконечно разбавленном растворе.
2. так как процесс диссоциации является эндотермическим, то степень диссоциации слабого электролита в водных растворах будет увеличиваться с повышением температуры.

Константой электролитической диссоциации  $K$  называется постоянная химического равновесия в растворе электролита:

$$K_{KA} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]},$$

где  $[K^+]$ ,  $[A^-]$  и  $[KA]$  - концентрации в растворе ионов  $K^+$  и  $A^-$  (в г-ион/л) и недиссоциированного соединения  $KA$  (в моль/л).

Чем больше  $K$ , тем электролит лучше распадается на ионы. Для данного электролита значение  $K$  постоянно при определенной температуре и в отличие от  $\alpha$  не зависит от концентрации.

Связь между константой  $K$  и степенью диссоциации  $\alpha$  может быть найдена следующим образом. Концентрация ионов  $K^+$  и  $A^-$  в растворе равна

$$[K^+] = [A^-] = \alpha C,$$

где  $C$  – исходная молярная концентрация;  $\alpha$  – степень электролитической диссоциации электролита. Концентрация недиссоциировавших молекул  $KA$  в растворе равна

$$[KA] = (1 - \alpha)C.$$

Откуда

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C.$$

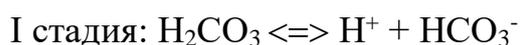
Данное уравнение выражает закон разбавления Оствальда.

Если  $\alpha$  мала, то  $1 - \alpha \approx 1$  и тогда

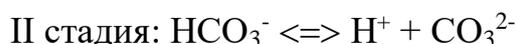
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} .$$

Видно, что с уменьшением концентрации электролита в растворе степень электролитической диссоциации возрастает.

Диссоциация слабого электролита, молекула которого может диссоциировать не на два, а на большее количество ионов (электролиты с разновалентными ионами), протекает по стадиям (ступенчатая диссоциация). Например, при диссоциации слабой угольной кислоты  $H_2CO_3$  в водном растворе имеют место следующие равновесия:



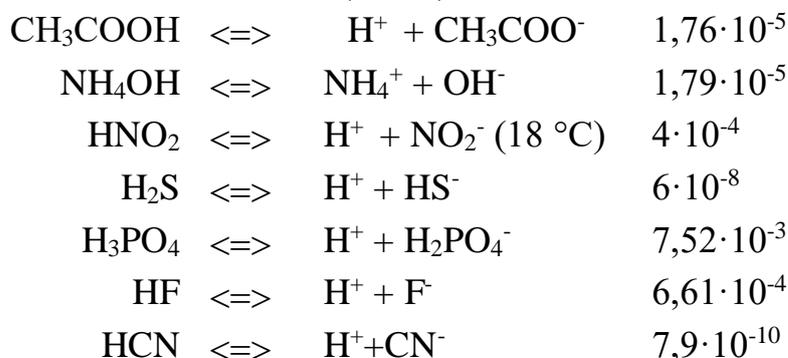
$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7} (25 \text{ } ^\circ C) .$$



$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,70 \cdot 10^{-11} (25 \text{ } ^\circ C) .$$

Как видно из этих данных, процесс диссоциации слабого электролита с разновалентными ионами определяется главным образом первой ступенью.

Для примера приведем константы электролитической диссоциации некоторых слабых кислот и оснований (25 °C):



### Ионообменные реакции

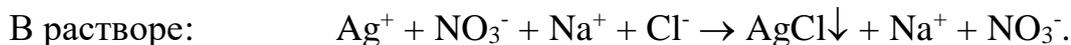
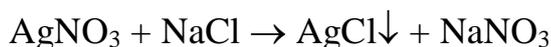
Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, входящих в соединения, называются ионообменными реакциями.

Правило Бертолле: *равновесие в ионообменных реакциях смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений.*

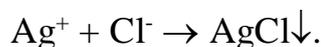
В соответствии с этим направление реакций ионного обмена определяется следующим эмпирическим правилом: *ионные реакции протекают в сторону образования осадков, газов, слабых электролитов, комплексных ионов.*

При написании уравнений ионных реакций сильные электролиты пишут в диссоциированном виде, слабые – в недиссоциированном.

Образование осадков:

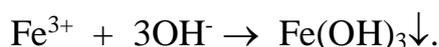


Исключим ионы, которые не взаимодействуют, тогда уравнение имеет вид:

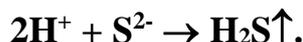
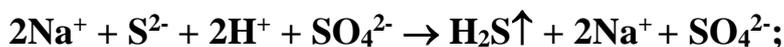
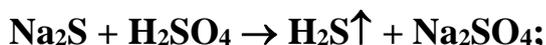


Уравнения такого вида называются ионными.

Ионное уравнение получения гидроксида железа запишется следующим образом:

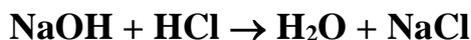


Образование газов:



Образование слабых электролитов:

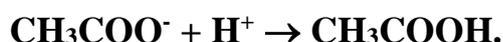
а. образование воды. Реакция, протекающая с образованием воды при взаимодействии ионов водорода (точнее, ионов гидроксония) и гидроксид-ионов, называется реакцией нейтрализации.



в. образование слабого основания.



с. образование слабой кислоты.



Ионное произведение воды

Процесс электролитической диссоциации воды протекает в две стадии:

1. образование водородных ионов и гидроксид-ионов:



2. гидратация водородного иона с образованием гидроксония-иона:



Первая стадия этого процесса протекает с поглощением тепла, вторая – с выделением его значительного количества. Поэтому практически все ионы водорода гидратированны и диссоциация воды должна изображаться следующим уравнением:



При 22 °С степень электролитической диссоциации воды равна  $1,8 \cdot 10^{-9}$ , то есть из 555000000 молекул воды диссоциирует одна. Следовательно, вода – очень слабый электролит, и для описания процесса ее диссоциации применим закон действующих масс:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2},$$

где  $K$  - константа диссоциации воды.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Так как  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ , то получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w.$$

Постоянная  $K_w$  называется ионным произведением воды.

В 1 л воды, массу которой можно принять равной 1000 г, находится  $1000 \text{ г} / 18 \text{ г} = 55,5$  моль вещества (ее молярная концентрация).

Следовательно, при 22 °С концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов равны:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-9} = 1,000 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

Величина  $K_w$  возрастает с повышением температуры, так как при этом увеличивается степень электролитической диссоциации:

$$K_w^{25} = 1,008 \cdot 10^{-14}; \quad K_w^{50} = 5,474 \cdot 10^{-14}; \quad K_w^{1000} = 59,0 \cdot 10^{-14}.$$

При комнатной температуре принимают округленное значение ионного произведения воды  $10^{-14}$ .

### Водородный показатель

Водные растворы различных соединений могут давать кислую, щелочную или нейтральную реакцию. Реакция среды зависит от соотношения концентраций ионов гидроксония и гидроксид-ионов в растворе.

Если концентрации этих ионов равны между собой, то есть  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ , то реакция среды нейтральная. Следовательно, вода принадлежит к типичным амфотерным соединениям, совмещающим кислотные и основные свойства, выраженные в одинаковой степени.

Если концентрация ионов гидроксония больше концентрации гидроксид-ионов, то есть  $[H_3O^+] > [OH^-]$ , то реакция среды становится кислой. Кислотность тем выше, чем больше концентрация ионов гидроксония. Если наоборот, концентрация ионов гидроксония меньше концентрации гидроксид-ионов, то есть  $[H_3O^+] < [OH^-]$ , то реакция среды становится щелочной. Следовательно, по значению концентрации этих ионов можно количественно охарактеризовать реакцию среды.

Кислотность или основность раствора можно выразить, взяв вместо концентрации ионов водорода ее десятичный логарифм. Чтобы избавиться от отрицательной степени в значении концентрации ионов водорода, предложено пользоваться отрицательным значением логарифма величины  $[H^+]$ , названным водородным показателем или рН:

$$pH = -\lg[H^+];$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

В практике принимается  $K_w = 10^{-14}$  (22 °C), отсюда  $[H^+] = 10^{-7}$  г-ион/л и рН = 7.

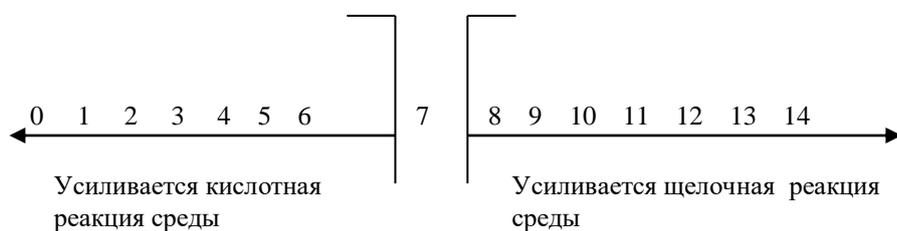
Соотношения между реакцией среды, концентрациями ионов и значением водородного показателя получаются следующие:

Нейтральная среда  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  г-ион/л, рН = 7.

Кислотная среда  $[H_3O^+] > [OH^-] > 10^{-7}$  г-ион/л, рН < 7.

Щелочная среда  $[H_3O^+] < [OH^-] < 10^{-7}$  г-ион/л, рН > 7.

Это можно представить в виде схемы:



Гидролиз – процесс взаимодействия ионов соли с водой, приводящий к образованию слабого электролита.

Если соль рассматривать как продукт взаимодействия кислоты с основанием, то в зависимости от их силы все соли можно разделить на четыре типа по приведенной схеме.

Таблица: 1

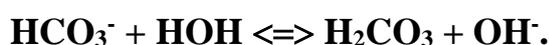
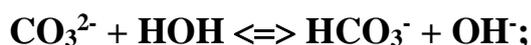
		Кислоты	
		Сильные	Слабые
Основания	Сильные	I: NaCl, KNO <sub>3</sub> ; рН=7 гидролиз не идет	II: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> S; рН > 7

	Слабые	III: $ZnCl_2, Al(NO_3)_3$ ; $pH < 7$	IV: $CH_3COONH_4,$ $Al_2S_3$
--	--------	---	---------------------------------

Соли первого типа гидролизу не подвергаются, так как при их взаимодействии с водой слабые электролиты не могут быть получены. В системе  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$  не нарушается равновесие. pH в растворах этих солей будет равно 7.

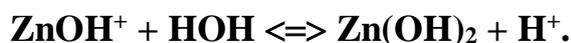
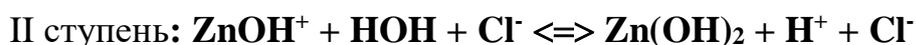
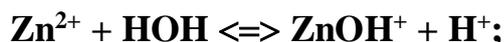
Рассмотрим гидролиз солей оставшихся трех типов. Соли, образованные многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, гидролизуются ступенчато, переходя в первой фазе в кислотные или основные соли.

Гидролиз  $Na_2CO_3$ :



При гидролизе  $Na_2CO_3$  и других солей этого типа в растворе накапливаются ионы  $OH^-$ , сообщающие ему щелочную реакцию с  $pH > 7$ . Более сильно выражена первая ступень гидролиза, чем вторая.

Гидролиз  $ZnCl_2$ :



При гидролизе  $ZnCl_2$  и других солей этого типа в растворе накапливаются ионы  $H^+$ , сообщающие ему кислотную реакцию с  $pH < 7$ .

Гидролиз  $CH_3COONH_4$ :



Соли этого типа подвергаются гидролизу относительно легко. Реакция и pH раствора определяется относительной силой образующихся оснований и кислот. В рассматриваемом случае константы электролитической диссоциации  $NH_4OH$  и  $CH_3COOH$  при 25 °C соответственно равны  $1,79 \cdot 10^{-5}$  и  $1,76 \cdot 10^{-5}$ , а поэтому реакция раствора практически нейтральна ( $pH = 7$ ).

Процесс гидролиза солей количественно может быть охарактеризован с помощью двух величин: степени гидролиза h, константы гидролиза  $K_{гидр}$ .

*Степенью гидролиза называется отношение количества молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему количеству молекул соли в растворе.*

Очевидно, степень гидролиза h может изменяться в следующих пределах:

гидролиз	полный
отсутствует	гидролиз

$0 \leq h \leq 1$  в долях единицы

$0 \leq h \leq 100$  в %

Константа гидролиза определяет состояние химического равновесия в растворе гидролизованной соли.

Например, для равновесного состояния I степени гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$   $K_{\text{гидр}}$  выразится уравнениями:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; \quad K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{ZnOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

В общем случае  $K_{\text{гидр}}$  изменяется в следующих пределах:

гидролиз                      полный

отсутствует                  гидролиз

$$0 \leq K_{\text{гидр}} \leq \infty.$$

На состояние равновесия гидролиза сильно влияют различные факторы: главным образом концентрация воды в растворе и температура системы.

Как видно из общего уравнения гидролиза



и уравнения константы гидролиза

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{основание}] \cdot [\text{кислота}]}{[\text{соль}] \cdot [\text{вода}]}$$

увеличение концентрации воды (или изменение концентрации соли) в растворе в силу постоянства  $K_{\text{гидр}}$  смещает равновесие слева направо. Поэтому разбавленные растворы солей гидролизуются полнее и быстрее, чем концентрированные, и *степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора.*

Изменение температуры также резко влияет на состояние гидролитического равновесия: *при повышении температуры степень гидролиза увеличивается, что объясняется резким возрастанием ионного произведения воды.*

## Модуль №7

### ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

В настоящее время известно 105 химических элементов, большинство из них - металлы. Последние весьма распространены в природе и встречаются в виде различных соединений в недрах земли, водах рек, озер, морей, океанов, составе тел животных, растений и даже в атмосфере.

По своим свойствам металлы резко отличаются от неметаллов. Впервые это различие металлов и неметаллов определил М. В. Ломоносов. «Металлы, - писал он, - тела твердые, ковкие блестящие».

Причисляя тот или иной элемент к разряду металлов, мы имеем в виду наличие у него определенного комплекса свойств:

Плотная кристаллическая структура.

Характерный металлический блеск.

Высокая теплопроводность и электрическая проводимость.

Уменьшение электрической проводимости с ростом температуры.

Низкие значения потенциала ионизации, т.е. способность легко отдавать электроны.

Ковкость и тягучесть.

Способность к образованию сплавов.

Все металлы и сплавы, применяемые в настоящее время в технике, можно разделить на две основные группы. К первой из них относят черные металлы - железо и все его сплавы, в которых оно составляет основную часть. Этими сплавами являются чугуны и стали. В технике часто используют так называемые легированные стали. К ним относятся стали, содержащие хром, никель, вольфрам, молибден, ванадий, кобальт, титан и другие металлы. Иногда в легированные стали входят 5-6 различных металлов. Методом легирования получают различные ценные стали, обладающие в одних случаях повышенной прочностью, в других - высокой сопротивляемостью к истиранию, в третьих - коррозионной устойчивостью, т.е. способностью не разрушаться под действием внешней среды.

Ко второй группе относят цветные металлы и их сплавы. Они получили такое название потому, что имеют различную окраску. Например, медь светло-красная, никель, олово, серебро - белые, свинец - голубовато-белый, золото - желтое. Из сплавов в практике нашли большое применение: бронза - сплав меди с оловом и другими металлами, латунь - сплав меди с цинком, баббит - сплав олова с сурьмой и медью и др.

Это деление на черные и цветные металлы условно.

Наряду с черными и цветными металлами выделяют еще группу благородных металлов: серебро, золото, платину, рутений и некоторые другие. Они названы так потому, что практически не окисляются на воздухе даже при повышенной температуре и не разрушаются при действии на них растворов кислот и щелочей.

#### Физические свойства металлов.

С внешней стороны металлы, как известно, характеризуются прежде всего особым «металлическим» блеском, который обуславливается их способностью сильно отражать лучи света. Однако этот блеск наблюдается обыкновенно только в том случае, когда металл образует сплошную компактную массу. Правда, магний и алюминий сохраняют свой блеск, даже будучи превращенными в порошок, но большинство металлов в мелкодробленном виде имеет черный или темно-серый цвет. Затем типичные металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью, причем по способности проводить тепло и ток располагаются в одном и том же порядке: лучшие проводники - серебро и медь, худшие - свинец и ртуть. С повышением температуры электропроводность падает, при понижении температуры, наоборот, увеличивается.

Очень важным свойством металлов является их сравнительно легкая механическая деформируемость. Металлы пластичны, они хорошо куется, вытягиваются в проволоку, прокатываются в листы и т.п.

Характерные физические свойства металлов находятся в связи с особенностями их внутренней структуры. Согласно современным воззрениям, кристаллы металлов состоят из положительно заряженных ионов и свободных электронов, отщепившихся от соответствующих атомов. Весь кристалл можно себе представить в виде пространственной решетки, узлы которой заняты ионами, а в промежутках между ионами находятся легкоподвижные электроны. Эти электроны постоянно переходят от одних атомов к другим и вращаются вокруг ядра то одного, то другого атома. Так как электроны не связаны с определенными ионами, то уже под влиянием небольшой разности потенциалов они начинают перемещаться в определенном направлении, т.е. возникает электрический ток.

Наличием свободных электронов обуславливается и высокая теплопроводность металлов. Находясь в непрерывном движении, электроны постоянно сталкиваются с ионами и обмениваются с ними энергией. Поэтому колебания ионов, усилившиеся в данной части металла вследствие нагревания, сейчас же передаются соседним ионам, от них - следующим и т.д., и тепловое состояние металла быстро выравнивается; вся масса металла принимает одинаковую температуру.

По плотности металлы условно подразделяются на две большие группы: легкие металлы, плотность которых не больше  $5 \text{ г/см}^3$ , и тяжелые металлы - все остальные.

Частицы металлов, находящихся в твердом и жидком состоянии, связаны особым типом химической связи - так называемой металлической связью. Она определяется одновременным наличием обычных ковалентных связей между нейтральными атомами и кулоновским притяжением между ионами и свободными электронами. Таким образом, металлическая связь является свойством не отдельных частиц, а их агрегатов.

### **Коррозия металлов.**

Почти все металлы, приходя в соприкосновение с окружающей их газообразной или жидкой средой, более или менее быстро подвергаются с поверхности разрушению. Причиной его является химическое взаимодействие металлов с находящимися в воздухе газами, а также водой и растворенными в ней веществами.

Всякий процесс химического разрушения металлов под действием окружающей среды называют коррозией.

Проще всего протекает коррозия при соприкосновении металлов с газами. На поверхности металла образуются соответствующие соединения: оксиды, сернистые соединения, основные соли угольной кислоты, которые нередко покрывают поверхность плотным слоем, защищающим металл от дальнейшего воздействия тех же газов.

Иначе обстоит дело при соприкосновении металла с жидкой средой - водой и растворенными в ней веществами. Образующиеся при этом соединения могут растворяться, благодаря чему коррозия распространяется дальше вглубь металла. Кроме того, вода, содержащая растворенные вещества, является проводником электрического тока, вследствие чего постоянно возникают электрохимические процессы, которые являются одним из главных факторов, обуславливающих и ускоряющих коррозию.

Чистые металлы в большинстве случаев почти не подвергаются коррозии. Даже такой металл, как железо, в совершенно чистом виде почти не ржавеет. Но обыкновенные технические металлы всегда содержат различные примеси, что создает благоприятные условия для коррозии.

Убытки, причиняемые коррозией металлов, огромны. Вычислено, например, что вследствие коррозии ежегодно гибнет такое количество стали, которое равно приблизительно четверти всей мировой добычи его за год. Поэтому изучению

процессов коррозии и отысканию наилучших средств ее предотвращения уделяется очень много внимания.

Способы борьбы с коррозией чрезвычайно разнообразны. Наиболее простой из них заключается в защите поверхности металла от непосредственного соприкосновения с окружающей средой путем покрытия масляной краской, лаком, эмалью или, наконец, тонким слоем другого металла. Особый интерес с теоретической точки зрения представляет покрытие одного металла другим.

К ним относятся: катодное покрытие, когда защищаемый металл стоит в ряду напряжений правее защищающего (типичным примером может служить луженая, то есть покрытая оловом, сталь); анодное покрытие, например, покрытие стали цинком.

Для защиты от коррозии целесообразно покрывать поверхность металла слоем более активного металла, чем слоем менее активного. Однако другие соображения нередко заставляют применять также покрытия из менее активных металлов.

На практике чаще всего приходится принимать меры к защите стали как металла, особенно подверженного коррозии. Кроме цинка, из более активных металлов для этой цели иногда применяют кадмий, действующий подобно цинку. Из менее активных металлов для покрытия стали чаще всего используют олово, медь, никель.

Покрытые никелем стальные изделия имеют красивый вид, чем объясняется широкое распространение никелирования. При повреждении слоя никеля коррозия проходит менее интенсивно, чем при повреждении слоя меди (или олова), так как разность потенциалов для пары никель-железо гораздо меньше, чем для пары медь-железо.

Из других способов борьбы с коррозией существует еще способ протекторов, заключающийся в том, что защищаемый металлический объект приводится в контакт с большой поверхностью более активного металла. Так, в паровые котлы вводят листы цинка, находящиеся в контакте со стенками котла и образующие с ними гальваническую пару.

## **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИИ.**

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.*

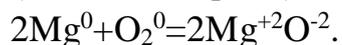
*Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления, называется восстановлением.*

Вещество, в состав которого входит элемент, способный присоединить электроны, называется окислителем. В процессе присоединения электронов *окислитель восстанавливается.*

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).

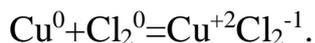
Приведем примеры окислительно–восстановительных реакций.

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.

2. 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.

Способность металлов, а также их гидратированных ионов окисляться (восстанавливаться) в водной среде в ходе химических реакций можно установить по ряду напряжений, о чем будет говориться в теме «Электродные потенциалы и электродвижущие силы. Электролиз».

### 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.

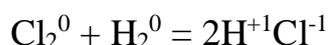
Атомы неметаллов (за исключением фтора) в зависимости от свойств партнеров, с которыми они взаимодействуют, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

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



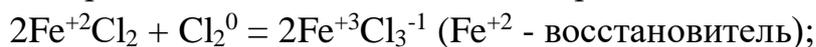
водород восстановитель, так как в молекуле  $\text{HCl}$  электронная пара сильно смещена в сторону ядра атома хлора. При нагревании натрия в струе водорода образуется гидрид натрия ( $2\text{Na}^0 + \text{H}_2^0 = 2\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$ ). Электронная пара, обуславливающая химическую связь, сильно 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).

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,  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{Br}^{-1}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{I}^{-1}$ ), 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 электронами 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.

#### 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 HF), хлорид олова (II)  $\text{Sn}^{+2}\text{Cl}_2$ , сульфат железа (II)  $\text{Fe}^{+2}\text{SO}_4$ .

### Типы окислительно-восстановительных реакций.

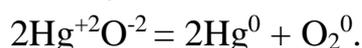
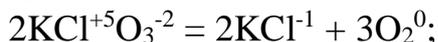
#### Окислительно–восстановительный эквивалент

Различают три типа окислительно–восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции самоокисления–самовосстановления.

A. Межмолекулярные – это такие реакции, в которых молекулы, атомы или ионы элементов, входящие в состав одного вещества и являющиеся окислителем, взаимодействуют с молекулами, ионами, атомами, входящих в состав другого вещества (восстановителя): например:



B. Во внутримолекулярных реакциях изменяется СО элементов одного и того же вещества таким образом, что одни из них окисляются, а другие – восстанавливаются. К таким реакциям относится, например, разложение бертолетовой соли и оксида ртути (II):

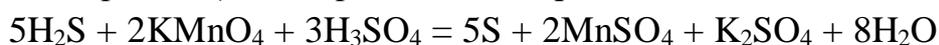


C. В реакциях самоокисления–самовосстановления (диспропорционирования) атомы одного и того же вещества так взаимодействуют друг с другом, что одни отдают электроны (окисляются), а другие их присоединяют (восстанавливаются).

Например, растворение хлора в воде:



В обиход химиков, изучающих рассматриваемые процессы, наряду с химическими эквивалентами вошли окислительный и восстановительный эквиваленты. Это частное от деления молярной массы вещества на число приобретаемых (или теряемых) электронов. Так, в реакции



для  $\text{KMnO}_4$  окислительный эквивалент равен  $158,15/5$ , а для сероводорода восстановительный эквивалент – половине его молярной массы.

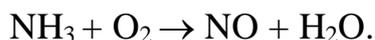
*Методика составления окислительно–восстановительных  
реакций на основе электронного баланса*

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.

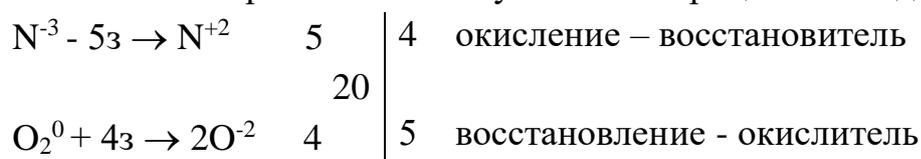
1. При каталитическом окислении аммиака  $\text{NH}_3$  кислородом  $\text{O}_2$  образуется оксид азота  $\text{NO}$  и вода  $\text{H}_2\text{O}$ . Запишем схему процесса с помощью формулы:



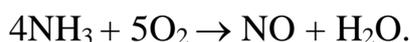
Над символами элементов, изменяющих в процессе реакции  $\text{CO}$ , подпишем их значения:



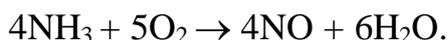
Из изменения величины  $\text{CO}$  видно, что азот в молекуле аммиака окислился, а молекула кислорода – восстановилась, то есть аммиак является восстановителем, а кислород – окислителем. Из этой схемы также вытекает, что атом азота, изменяя  $\text{CO}$  от -3 до +2, отдает кислороду пять электронов. 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:

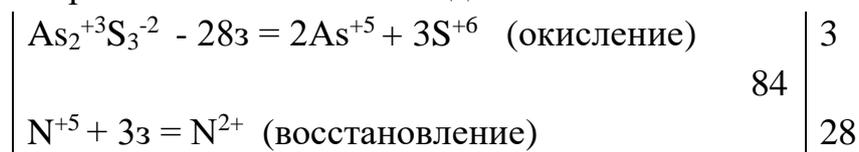


2. При окислении сульфида мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$  азотной кислотой  $\text{HNO}_3$  образуются мышьяковистая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и оксид азота  $\text{NO}$ .

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:



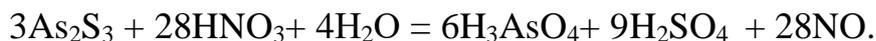
Очевидно, что для соблюдения электронного баланса надо взять 3 молекулы  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $3 \cdot 28 = 84$ ) и 28 молекул  $\text{HNO}_3$  ( $3 \cdot 28 = 84$ ), все остальные коэффициенты уравниваются в соответствии с этими основными коэффициентами:



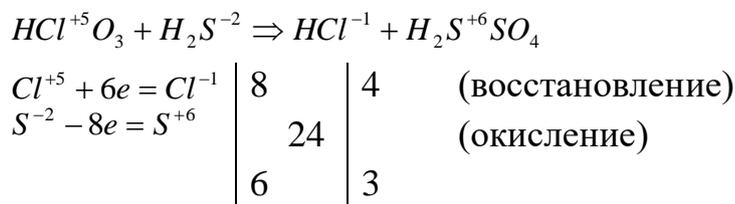
Подсчет атомов водорода показывает, что в левой части их 28, а в правой – 36. Кислорода в правой части 84 атома, в правой – 88. Если водород или кислород не входят в уравнение реакции в виде простых веществ, то они уравниваются добавлением нужного количества молекул воды в ту часть уравнения, где их 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.

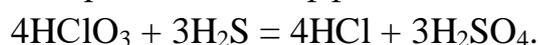
Окончательно рассматриваемое уравнение реакции будет иметь вид:



3. Если числа электронов, отдаваемых молекулой восстановителя и принимаемых молекулой окислителя, имеют общий делитель, то на него можно сократить основные коэффициенты, например:

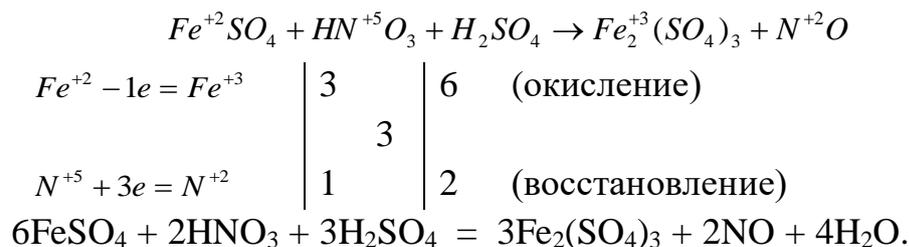


Наибольший общий делитель равен 2. Коэффициенты в уравнении будут



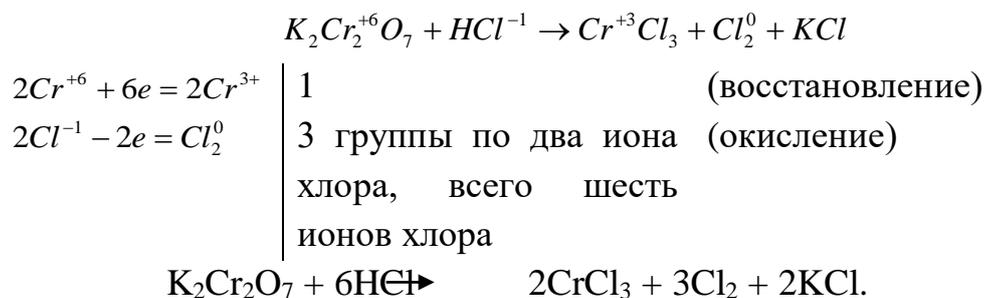
Электронный баланс в данном случае  $4 \cdot 6e = 3 \cdot 8e$ .

4. Если число участвующих в реакции атомов нечетное, а в результате ее должно получиться четное число атомов хотя бы одного из изменяющихся СО элементов, то основные коэффициенты удваиваются:

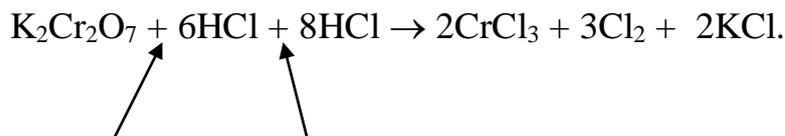


В рассмотренном примере в протекании окислительно-восстановительной реакции принимает участие серная кислота. Она необходима для связывания образовавшегося трехвалентного железа. Нужное количество молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  определяется после расстановки коэффициентов перед продуктами реакции 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:

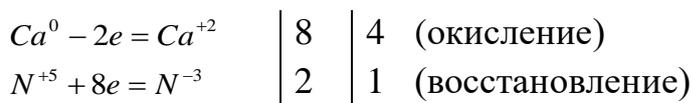
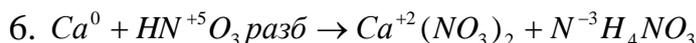


На связывание продуктов реакции в соответствии с основными коэффициентами необходимо 8 молекул HCl, которые не окисляются (на образование 2 молекул CrCl<sub>3</sub> и 2 молекул KCl). Таким образом:



на восстановление    на связывание

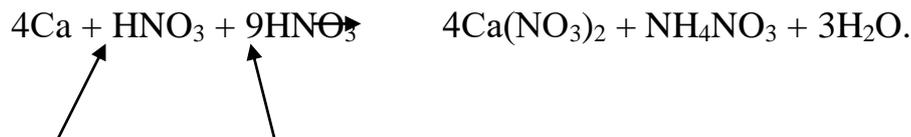
Уравниваем водород или кислород, добавив в правую часть уравнения 7 молекул воды H<sub>2</sub>O, и получим окончательно:



Основные коэффициенты 4 и 1:

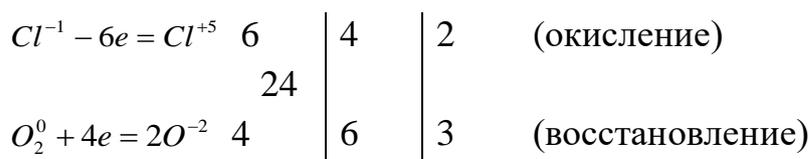
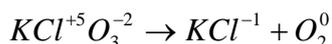


На связывание продуктов реакции требуется в соответствии с основными коэффициентами 9 молекул HNO<sub>3</sub>:



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:

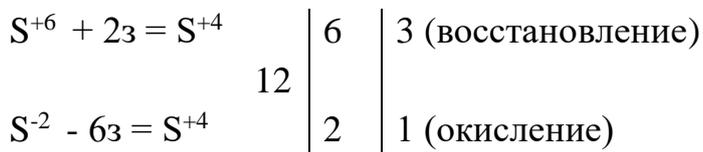


Основные коэффициенты 2 и 3 ставятся в правой части уравнения, левая часть уравнивается по правой части:



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.

## МОДУЛЬ-8

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

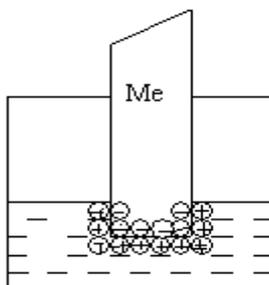
Рассматриваемые вопросы:

1. Электродные потенциалы и механизм их возникновения.
2. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы металлов. Ряд стандартных электродных потенциалов.
3. Принцип действия и электродвижущие силы гальванического элемента.

Для определения направления и полноты протекания окислительно-восстановительных реакций между окислительно-восстановительными системами в водных растворах используются значения электродных потенциалов этих систем.

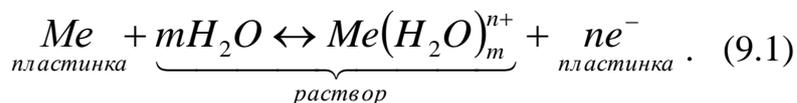
Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии – *электрохимией*.

К электрохимическим относятся явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду.

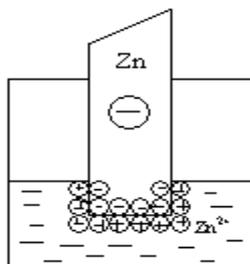


Для всех металлов *характерно свойство* в большей или меньшей степени *растворяться в воде*. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы металла, в результате чего пластинка (из-за появления в ней избыточных электронов) заряжается отрицательно. Гидратированные катионы металла скапливаются возле

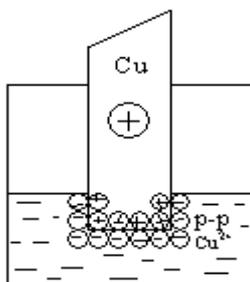
поверхности пластинки на границе раздела двух фаз (*металл-раствор*). Возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся некоторой разностью электростатических потенциалов. Как известно, энергию, которую необходимо затратить (положительный потенциал) или которую можно получить (отрицательный потенциал) при переносе единицы электричества из бесконечности в данную точку, называют *электрическим потенциалом*. Между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:



При погружении металла в раствор его соли также возникает двойной электрический слой, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если *концентрация катионов металла в растворе мала* или *металл довольно активный*, вследствие чего равновесие процесса, указанного выше, сдвинуто вправо, то металлическая пластинка *заряжается отрицательно*:



В том случае, когда *концентрация катионов металла в растворе велика* или *металл малоактивный*, равновесие указанного процесса сдвигается влево и *металлическая пластинка заряжается положительно*:



В любом случае на границе раздела двух фаз образуется двойной электрический слой. *Разность (скачок) потенциалов, возникающая между металлом и жидкой фазой, называется электродным потенциалом E*. Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Пластинка металла и раствор его соли (т.е. катионы этого металла) вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся

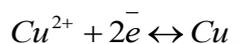
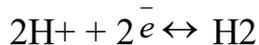
определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и рН среды.

При определении скачка потенциала в окислительно-восстановительных системах, не содержащих твердой фазы (например,  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  или  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ), используют инертные электроды (благородные металлы, графит). В этом случае инертные электроды, адсорбируя из раствора молекулы, атомы или ионы, играют роль твердой фазы, обеспечивающей возникновение скачка потенциалов на межфазной границе.

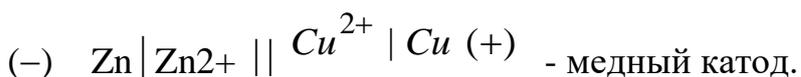
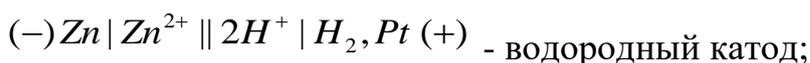
Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов (окислительно-восстановительных систем), соединенных между собой металлическим проводником и солевым мостиком. На каждом полуэлементе (часто называемом электродом) происходит полуреакция (электродный процесс). Процесс окисления (отдача электронов) 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.

При таком осуществлении окислительно-восстановительной реакции ее энергия превращается в электрическую энергию, которую можно использовать, включив во внешнюю цепь устройство, потребляющее электрическую энергию (например, электронагревательный прибор, электрическую лампу и т.п.).

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. Таким образом, электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи. Например, элемент Якоби-Даниэля:



### Электролиз

Рассматриваемые вопросы:

Электролиз с нерастворимыми и растворимыми электродами.

Законы Фарадея.

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

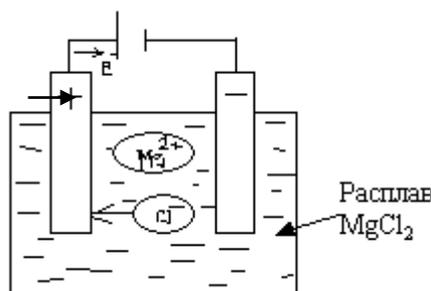
При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую энергию, иначе говоря, осуществляется процесс, обратный по характеру происходящему в гальваническом элементе. Как и в случае гальванического элемента, на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление. Но при электролизе анодом является положительный электрод, а катодом – отрицательный.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются состав электролита, материал электродов и режим электролиза (температура, плотность тока и т.д.).

Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

Электролиз расплавов электролитов.

Электролиз расплава соли с использованием инертных электродов показан на следующей схеме:



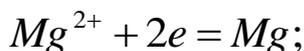
Анод

При высоких температурах расплав соли диссоциирует на ионы:



Прохождение электрического тока через расплав обусловлено тремя одновременно протекающими процессами:

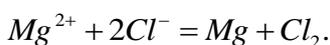
направленное движение катионов  $Mg^{2+}$  к катоду, а анионов  $Cl^-$  - к аноду;  
восстановление, происходящее на катоде:



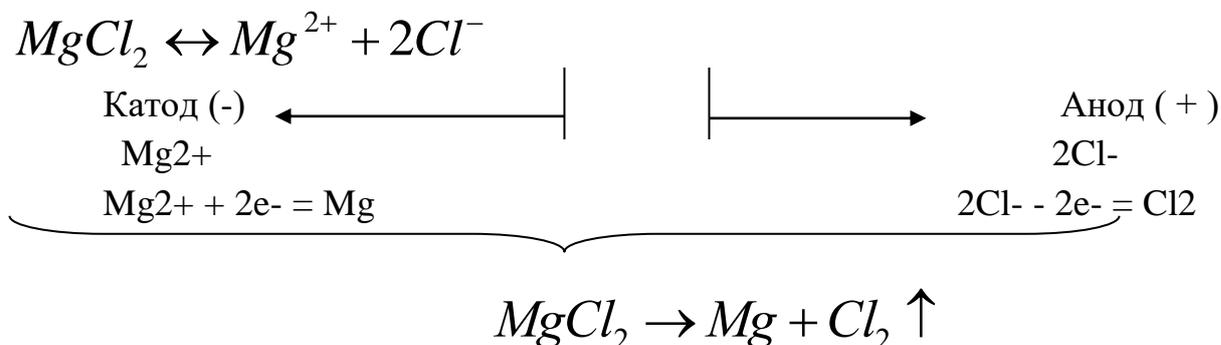
окисление, происходящее на аноде:



Суммарное уравнение электролиза после уравнивания числа отдаваемых и присоединенных электронов принимает вид:

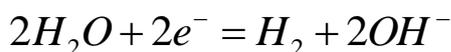


Схематически весь процесс можно представить следующим образом:

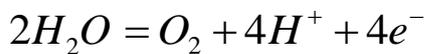


### Электролиз растворов электролитов

Электролиз растворов электролитов более сложен из-за возможности участия в электродных процессах молекул воды в восстановлении на катоде:



и окисления на аноде:



В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух или большего числа процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде восстанавливаются в первую очередь окисленные формы окислительно-восстановительных систем с наибольшим электродным потенциалом, а на аноде окисляются восстановленные формы с наименьшим электродным потенциалом.

Для определения порядка протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах при электролизе водных растворов можно руководствоваться следующими практическими правилами.

**Катод.**

В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода, в порядке уменьшения  $E_0$ .

Катионы металлов с малым стандартным электродным потенциалом (от  $Li^+$  до  $Al^{3+}$  включительно) не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы воды (в кислой среде – ионы  $H^+$ ).

Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия, восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

**Анод.**

Характер окислительных процессов зависит также от материала электродов. Различают нерастворимые (инертные) и растворимые (активные) электроды.

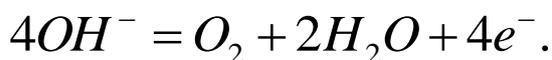
Инертные электроды изготавливаются обычно из графита, угля, платины; в процессе электролиза они химически не изменяются, а служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь.

При использовании инертных анодов следует учитывать следующее:

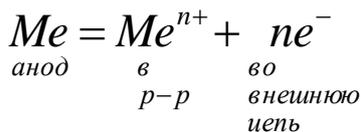
В первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их  $E_0$ , не превышающих + 1,5 В ( $S^{2-}$ ,  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ).

При электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородосодержащих кислот ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и др.), на аноде окисляются не эти анионы, а молекулы воды.

В щелочных растворах на аноде окисляются ионы  $OH^-$ :

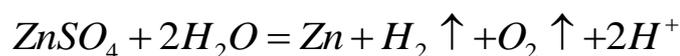
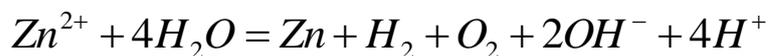
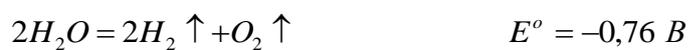
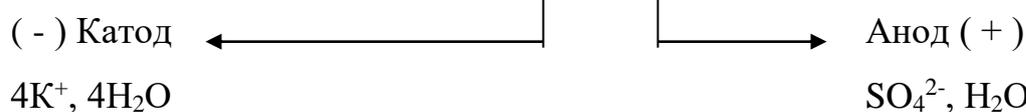
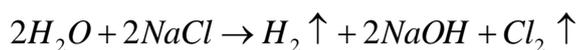
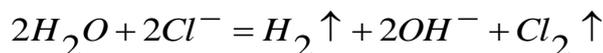
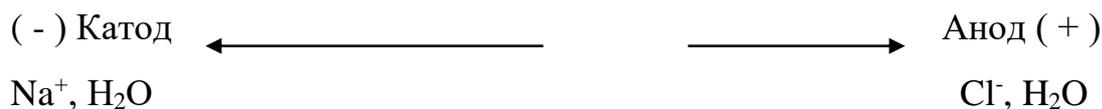


При использовании растворимых анодов (из  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ag$ ,  $Ni$  и др. металлов) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод за счет окисления атомов металла, из которого сделан анод:

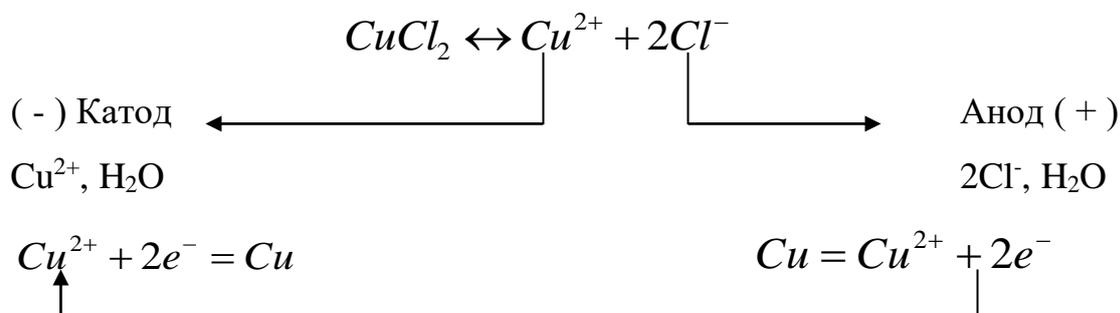


Рассмотрим конкретные примеры.

Электролиз водных растворов солей (инертные электроды)



4) Электролиз водного раствора  $CuCl_2$  (активный медный анод)



Количественные характеристики электролитических процессов устанавливаются двумя законами Фарадея:

Масса веществ, выделившихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

При пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных элементов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна молярным массам их эквивалентов.

Экспериментально установлено, что для выделения на электроде одной молярной массы эквивалента вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное ~96500 Кл. Оно получило название постоянной Фарадея  $F$ .

Оба закона можно объединить общей формулой:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot J \cdot t}{F} = \frac{\mathcal{E} \cdot Q}{F} = kQ,$$

где  $m$  – масса окисленного или восстановленного вещества, г;  $\mathcal{E}$  – молярная масса его эквивалента, г/моль;  $Q$  – количество электричества, прошедшее через элемент ( $Q = It$ , где  $J$  – сила тока, А;  $t$  – время, с).

Если  $Q = It = 1$  Кл, то

$$m = k = \frac{\mathcal{E}}{F} = \frac{\mathcal{E}}{96500}.$$

Величина  $k$  называется электрохимическим эквивалентом вещества. Она представляет собой массу вещества, окисляющегося или восстанавливающегося на электродах при прохождении через элемент 1 Кл электричества. Видно, что химический эквивалент связан с электрохимическим эквивалентом соотношением:

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}.$$

Показателем эффективности электролиза является выход по току  $\eta$ , %, определяемый как отношение массы вещества, фактически полученной в данных условиях электролиза  $m_{\text{практ}}$ , к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея  $m_{\text{теор}}$ :

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{практ}} \cdot 96500}{\mathcal{E} \cdot J \cdot t} \cdot 100\%$$

Области применения электролиза:

получение металлов;

очистка металлов от примесей (рафинирование);

извлечение ценных компонентов;

нанесение на поверхность металлических изделий слоев других металлов (гальваностегия);

получение точных металлических копий с рельефных предметов электроосаждением металла (гальванопластика).

## Модуль 9

### ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ «А» ГРУППЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Структура внешних электронных слоев в атомах элементов I группы позволяет прежде всего предполагать отсутствие у них тенденции к присоединению электронов. С другой стороны, отдача единственного внешнего электрона, казалось бы, должна происходить весьма легко и вести к образованию устойчивых одновалентных катионов рассматриваемых элементов.

### **Щелочные металлы**

Применяемое к элементам ряда Li–Cs название щелочные металлы связано с тем, что их гидроксиды являются сильными щелочами. Натрий и калий относятся к наиболее распространенным элементам, составляя соответственно 2,0 и 1,1% от общего числа атомов земной коры. Содержание в ней лития (0,02%), рубидия (0,004%) и цезия ( $9 \cdot 10^{-5}$ ) уже значительно меньше, а франция – ничтожно мало.

Хотя некоторые соединения натрия и калия (поваренная соль, сода, поташ) были известны еще в глубокой древности, различие между обоими элементами впервые установлено лишь в начале XVIII века. Элементарные Na и K выделены только в 1807 г. Литий открыт в 1817 г., цезий и рубидий — соответственно в 1860 и 1861 г. Элемент № 87 — франций — был открыт в 1939 г., а название своё получил в 1946 г.

В природе встречаются только соединения щелочных металлов. Натрий и калий являются постоянными составными частями многих силикатов. Из отдельных минералов натрия важнейший — поваренная соль (NaCl) входит в состав морской воды и на отдельных участках земной поверхности образует под слоем наносных пород громадные залежи каменной соли (Соликамск, Артемьевск, Илецк и т. д.). Верхние слои подобных залежей иногда содержат скопления солей калия в виде пластов сильвинита ( $m\text{KCl} \cdot n\text{NaCl}$ ), карналита ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и др., служащие основным источником получения соединений этого элемента. Имеющих промышленное значение природных скоплений калийных солей известно лишь немного. Важнейшее из них является Соликамское месторождение.

Для лития известен ряд минералов, но скопления их редки. Рубидий и цезий встречается почти исключительно в виде примесей к калию. Следы франция всегда содержатся в урановых рудах.

Минералами лития являются сподумен  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  и лепидолит  $\text{Li}_2\text{KAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2]$ . Часть калия в последнем из них иногда бывает замещена на рубидий. То же относится к карналиту, который может служить хорошим источником получения рубидия. Для технологии цезия наиболее важен сравнительно редкий минерал поллуцит —  $\text{CsAl}(\text{SiO}_3)_2$ .

Соединения натрия имеют огромное значение для жизни. Достаточно напомнить хотя бы то, что человек потребляет ее ежегодно в среднем 5 кг NaCl. Подобным же образом для растений необходимы соли калия. В связи с этим около 90 % всех добываемых калийных соединений употребляется для удобрения почв. Остальные 10 %, равно как и громадные количества различных соединений натрия, используются в промышленности. Лишь сравнительно небольшое по объему применение находят пока производные лития и весьма ограниченное — соединения Rb и Cs.

Все щелочные металлы характеризуются небольшими плотностями, малой твёрдостью, низкими температурами плавления и кипения и хорошей электропроводностью. Их важнейшие константы приведены ниже.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
Твёрдость (алмаз = 10)	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
Теплоёмкость (вода = 1)	0,84	0,29	0,17	0,08	0,05
Электропроводность (Hg = 1)	11	21	14	8	5
Температура плавления, °C	180	98	63	39	29
Температура кипения, °C	1350	900	776	686	670

Франций в элементарном состоянии не получен. По химическим свойствам очень похож на рубидий и цезий.

Температуры плавления щелочных металлов с увеличением внешнего давления последовательно возрастают и приблизительно выравниваются. Так, при 30 тыс. атм у Li, Na, K и Rb они соответственно равны 234, 248, 251 и 267 °С.

При сгорании щелочных металлов в избытке кислорода образуются соединения следующего состава и цвета:



Из всех этих веществ нормальным оксидом является только  $\text{Li}_2\text{O}$ , а остальные представляют собой пероксидные соединения.

Практическое применение находит главным образом пероксид натрия ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ). Технически ее получают окислением при 350 °С распыленного металлического натрия:



Образующийся продукт обычно представляет собой порошок или крупинки желтоватого цвета.

Взаимодействие  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с водой сопровождается гидролизом:



На выделении  $\text{H}_2\text{O}_2$  при этой реакции основано использование пероксида натрия для отбеливания различных материалов. Взаимодействие  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с диоксидом углерода по схеме:



служит основой применения пероксида натрия как источника кислорода в изолирующих противогазах и на подводных лодках. С легко окисляющимися веществами пероксид натрия реагирует настолько энергично, что взрыв может иногда последовать уже при простом соприкосновении.

Чистый  $\text{Na}_2\text{O}_2$  бесцветен, но поступающий в продажу препарат обычно имеет желтую окраску (из-за примеси около 10 %  $\text{NaO}_2$ ).

Термическое разложение пероксида натрия происходит по схеме:

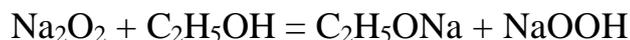


начинает становиться заметным уже с 400 °С, а давление кислорода в одну атмосферу достигается при 636 °С. Под его избыточным давлением  $\text{Na}_2\text{O}_2$  плавится при 600 °С.

При взаимодействии  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с водой происходит сильное разогревание, обусловленное образованием гидрата  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Известно также кристаллическое соединение состава  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , теряющее воду при хранении в эксикаторе над серной кислотой. Аналогичное соединение калия кристаллизуется без воды. Оба

вещества могут быть получены путем обработки соответствующих гидроксидов крепким пероксидом водорода при 0 °С.

При осторожной обработке пероксида натрия охлажденным до 0 °С спиртом по реакции:



в виде белого порошка осаждается кислая соль пероксида водорода. Вещество это — гидропероксид натрия — отдаёт кислород еще легче, чем  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , а с диоксидом углерода образует  $\text{NaHCO}_4$ .

растворимость в жидком аммиаке (например, до 15 г/100 г  $\text{NH}_3$  для соли калия), удается выделить озониды  $\text{ЭO}_3$  в более или менее чистом состоянии.

Образование лучше всего изученного озонида калия протекает по суммарной схеме:



(причем вода связывается избыточным KOH). Энергия активации этой реакции составляет лишь 12,5 кДж, а теплота образования  $\text{KO}_3$  из элементов равна 259 кДж/моль.



уже в обычных условиях (быстро и нацело реакция протекает при +60 °С). Водой он мгновенно разлагается по суммарной схеме:



(по-видимому, с промежуточным образованием радикалов OH). Озонид калия является типичной солью, образованной ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{O}_3^-$  [с параметрами  $d(\text{OO}) = 134$  пм и  $\angle\text{OOO} = 100^\circ$ ]. Аналогичные свойства имеют и другие рассматриваемые озониды, причем устойчивость их по ряду  $\text{Na-K-Rb-Cs}$  возрастает. Так,  $\text{NaO}_3$  быстро распадается уже при -10 °С, а  $\text{CsO}_3$  — лишь при 100 °С. Последняя соль была синтезирована взаимодействием  $\text{CsO}_2$  с озонированным кислородом. Для всех озонидов характерно сильное поглощение в области 400–500 нм.

Нормальные оксиды щелочных металлов (за исключением  $\text{Li}_2\text{O}$ ) могут быть получены только косвенным путем. Они представляют собой твёрдые вещества следующих цветов:



Оксид лития гидратируется сравнительно медленно. Напротив, оксиды остальных щелочных металлов реагируют с водой весьма энергично. Взаимодействие протекает по схеме:

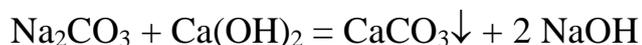


и сопровождается большим выделением тепла.

Гидроксиды ЭОН щелочных металлов представляют собой бесцветные, очень гигроскопичные вещества, разъедающие большинство соприкасающихся с ними материалов. Отсюда их иногда употребляемое в практике название — едкие щелочи. Все они сравнительно легкоплавки и летучи без разложения (кроме отщепляющей воду LiOH).

В воде гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы (хуже других — LiOH), причем почти нацело диссоциированы на ионы Э<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. Так как эта диссоциация больше, чем у гидроксидов всех других металлов, едкие щелочи являются *самыми сильными основаниями*.

Гидроксид натрия (иначе: едкий натр, каустическая сода) потребляется многими отраслями промышленности. Ее ежегодная мировая выработка исчисляется миллионами тонн, причем большая часть добывается электролизом растворов NaCl. Реже пользуются обменным разложением соды с гашеной известью:

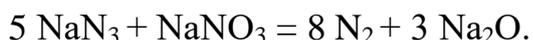


Реакция эта использовалась еще в древнем Египте.

Из гидроксидов других щелочных металлов значительное практическое применение находит только KOH («едкое кали»). Вырабатывают его обычно электролизом растворов KCl.

Получаемый сжиганием металла Li<sub>2</sub>O содержит примесь Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Чистый оксид лития может быть получен термическим разложением Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (при 700 °C в вакууме).

Применительно к оксиду натрия наилучшие результаты дает взаимодействие в вакууме NaN<sub>3</sub> с NaNO<sub>3</sub>, протекающее по реакции:

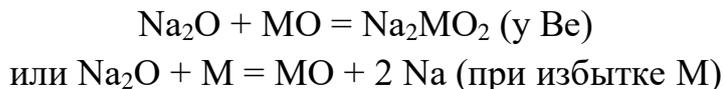


Оксиды K, Rb и Cs рекомендуется получать путем окисления расплавленных металлов недостаточным количеством кислорода с последующей отгонкой избытка металла в вакууме. Теплоты образования оксидов Э<sub>2</sub>O из элементов равны (кДж/моль): 598 (Li), 414 (Na), 359 (K), 330 (Rb), 318 (Cs). Производные Li-Rb кристаллизуются по типу CdI<sub>2</sub> (рис. X11-37), а Cs<sub>2</sub>O — по типу CaF<sub>2</sub> (рис. X111-69) с обратным расположением катионов и анионов [d(OCs) = 286, d(CsCs) = 419 пм]. Оксид лития входит в состав специальных стекол (10–24 % Li<sub>2</sub>O, 2–13 % BeO, 70–83 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), прозрачных для рентгеновских лучей. При нагревании белый K<sub>2</sub>O желтеет, бледно-желтый Rb<sub>2</sub>O краснеет, а оранжевый Cs<sub>2</sub>O становится почти черным.

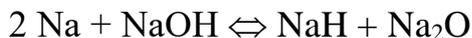
Взаимодействие расплавленного гидроксида натрия со способными окисляться металлами идет в основном по схеме (для двухвалентного M)



причем практически нерастворимый в расплавленных щелочах водород уходит из сферы реакции. По такому типу реагируют, например, Tl, Ta, Cr, Mn. В качестве вторичных реакций иногда могут фигурировать различные другие процессы, например



С металлическим натрием расплав NaOH реагирует по схеме:



Нагревание гидроксида лития выше точки плавления ведет к термическому разложению по схеме



которое становится заметным примерно важных для техники веществ — едкой щелочи и свободного хлора. В качестве побочного продукта получается также водород.

Гидриды лития и его аналогов (ЭН) образуются при пропускании сухого водорода над нагретым металлом. Взаимодействие сопровождается сильным уменьшением объема исходного металла {в %}: 25 (Li), 26 (Na), 40 (K), 41 (Rb), 45 (Cs). По внешнему виду и большинству физических свойств гидриды похожи на соответствующие галоидные соли. Так, лучше других изученный LiH образует твердые бесцветные кристаллы, в отсутствие воздуха плавящиеся без разложения при 668 °С. Солеобразная природа рассматриваемых гидридов была также непосредственно доказана выделением водорода при электролизе расплавленного LiH на аноде.

Гидриды щелочных металлов являются очень сильными восстановителями. Окисление их кислородом воздуха в сухом состоянии идет сравнительно медленно, но в присутствии влаги процесс настолько ускоряется, что может привести к самовоспламенению гидроксида. Особенно это относится к гидридам K, Rb и Cs. С водой происходит бурная реакция по схеме  $\text{ЭН} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\uparrow + \text{ЭОН}$  или в ионах:  $\text{H}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\uparrow$ . При взаимодействии NaN или KN с двуокисью углерода образуется соответствующая соль муравьиной кислоты.

## Модуль 10

### ЭЛЕМЕНТЫ II А ГРУППЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Ко II группе периодической системы элементов относятся бериллий, щелочноземельные металлы: магний, кальций, стронций, барий и радий (главная

подгруппа) и подгруппа цинка: цинк, кадмий, ртуть (побочная подгруппа). Своим названием щелочноземельные металлы обязаны тому, что их оксиды (земли) при растворении в воде образуют щелочные растворы.

На внешнем электронном уровне элементов главной и побочной подгрупп находятся по два электрона ( $s^2$ ), которые они отдают, образуя соединения со степенью окисления +2.

Для всех элементов II группы характерны сравнительно низкая температура плавления и высокая летучесть. У щелочноземельных элементов растворимость гидроксидов увеличивается от магния к барию: гидроксид магния почти не растворяется в воде, гидроксид кальция растворяется слабо, а гидроксид бария — хорошо. Растворимость же многих солей уменьшается от магния к радю. Так, сульфат магния хорошо растворяется в воде, сульфат кальция — плохо, а сульфаты стронция, бария и радия практически нерастворимы. Низкая растворимость сульфата радия используется для выделения радия из его концентратов.

В подгруппе цинка амфотерность оксидов уменьшается от цинка к ртути: гидроксид цинка хорошо растворяется в щелочах, гидроксид кадмия — значительно хуже, а гидроксид ртути в щелочах нерастворим. Активность элементов в этой подгруппе уменьшается с увеличением их атомной массы. Так, цинк вытесняет кадмий и ртуть из растворов их солей, а кадмий вытесняет ртуть.

Бериллий был открыт Л. Н. Вокленом в 1798 г. Содержание его в земной коре составляет  $3,8 \cdot 10^{-4}$  %. Металлический бериллий применяется для изготовления окон к рентгеновским установкам, так как поглощает рентгеновские лучи в 17 раз слабее алюминия. Добавка бериллия к сплавам увеличивает их твердость и электропроводность. Соединения бериллия могут вызывать очень тяжелое заболевание легких.

Стронций впервые был выделен в виде оксида А. Кроффордом в 1790 г., а в чистом виде получен Г. Дэви в 1808 г. Содержание его в земной коре составляет 0,034 %. Нитрат стронция применяют в пиротехнике, а его карбонат и оксид — в сахарной промышленности. При ядерных взрывах образуется стронций-90, излучение которого очень опасно, так как вызывает лучевую болезнь, лейкоз и саркому костей.

Барий был открыт К. В. Шееле в 1774 г. и Г. Дэви в 1808 г. Содержание его в земной коре составляет 0,065 %. Из соединений бария наиболее широко применяются его гидроксид, пероксид и некоторые соли. Гидроксид и хлорид бария используются в лабораторной практике, пероксид бария — для получения пероксида водорода, нитрат и хлорат — в пиротехнике, сульфат бария — в рентгенографии органов пищеварения. Соединения бария ядовиты.

Радий открыт М. и П. Кюри совместно с Ж. Белебном в 1898 г.

Содержание его в земной коре составляет  $1 \cdot 10^{-20}$  % . Радий обладает естественной радиоактивностью: при его радиоактивном распаде выделяются  $\alpha$ -частицы, электроны и образуется радон. Соли радия применяются в исследовательских целях, а также для получения радона, обладающего целебными свойствами.

Кадмий открыл Ф. Штроемeyer в 1817 г. и независимо от него К. Герман, К. Карстен и В. Мейснер — в 1818 г. Содержание его в земной коре составляет  $1,3 \cdot 10^{-5}$  %. Благодаря способности кадмия покрываться защитной оксидной пленкой он используется как устойчивое антикоррозионное покрытие. Соединения кадмия ядовиты.

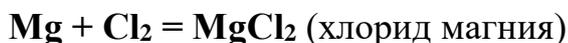
### Магний

Магний открыт Г. Дэви в 1808 г.

Нахождение в природе. Содержание магния в земной коре составляет 1,87 %. Соединения его встречаются в различных минералах. Карбонат магния входит в состав доломита  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , и магневита  $\text{MgCO}_3$ , хлорид — в состав карналлита  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , сульфат магния — в состав каинита  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Значительное количество солей магния содержится в морской воде, придавая ей горьковатый вкус.

Физические свойства. Магний — серебристо-белый металл с плотностью  $1,74 \text{ г/см}^3$ , плавится при  $651 \text{ }^\circ\text{C}$ , кипит при  $1110 \text{ }^\circ\text{C}$ . На холоду магний покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления кислородом воздуха.

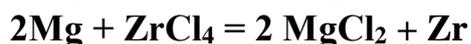
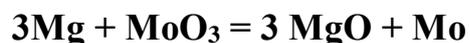
Химические свойства. Магний — активный металл. Если разрушить оксидную пленку на его поверхности, он легко окисляется кислородом воздуха. При нагревании магний энергично взаимодействует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и другими элементами:



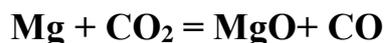
Магний не растворяется в воде, однако при нагревании довольно активно взаимодействует с парами воды:



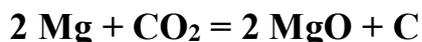
Магний легко отнимает кислород и галогены у многих металлов, поэтому его используют для получения редких металлов из их соединений:



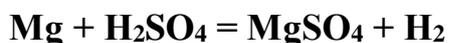
Он горит в атмосфере углекислого газа:



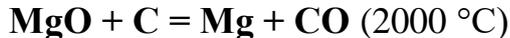
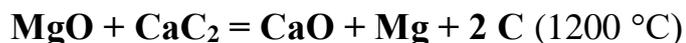
или



и хорошо растворяется в кислотах:

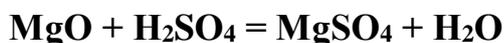


Получение. Магний получают электролизом расплавов его солей. Электролитом служит чистый обезвоженный карналлит, анодом — графитовый стержень, катодом — железный. Полученный жидкий магний всплывает на поверхность и его собирают черпалками. В ходе электролиза к электролиту добавляют хлорид магния. В последнее время магний получают также восстановлением его из оксида карбидом кальция, аморфным углеродом или кремнием. Процесс восстановления карбидом протекает при температуре 1200, углеродом — при 2000, а кремнием — при 1200–1300 °С. Во избежание взаимодействия образующихся в ходе реакции металлического магния и  $\text{SiO}_2$  в реакцию вводят не  $\text{MgO}$ , а обожженный доломит — смесь оксидов кальция и магния:



Применение. Магний применяется для получения многих легких сплавов, в частности дюралюминия. Добавка магния к чугунам улучшает механические свойства последнего. Магний применяют как восстановитель при получении редких металлов (Nb, Ta, Mo, W, Tl, Zr, Hf и др.) и некоторых неметаллов (например, Si).

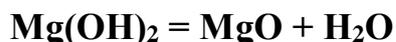
Оксид магния  $\text{MgO}$ . Белое мелкокристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Плавится при температуре 2800 °С. Обладает основными свойствами. Хорошо растворяется в кислотах:



при нагревании реагирует с кислотными оксидами:



В лаборатории оксид магния можно получить сжиганием металлического магния или прокаливанием его гидроксида:

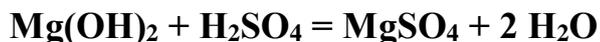


В промышленности  $\text{MgO}$  получают термическим разложением карбоната магния:

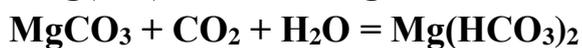
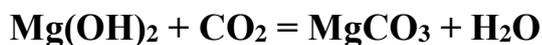


Основная масса оксида магния расходуется строительной промышленностью на изготовление магнезитового цемента и магнезитовых огнеупоров.

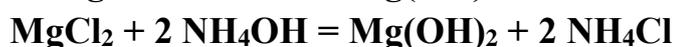
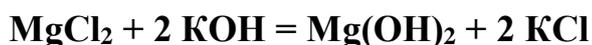
Гидроксид магния  $Mg(OH)_2$ . Вещество белого цвета, нерастворимое в воде, но легко растворимое в кислотах:



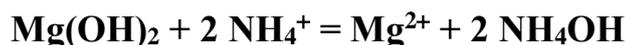
При пропускании углекислого газа через суспензию гидроксида магния последний растворяется с образованием гидрокарбоната магния:



Гидроксид магния получают действием щелочей или аммиака на растворы солей магния:



Если к раствору, содержащему нерастворимый гидроксид магния, добавлять соли аммония, осадок растворяется. Это объясняется тем, что ионы аммония связывают гидроксильные ионы (образуется малодиссоциированный гидроксид аммония):



Таким образом можно удерживать магний растворенным в аммиаке. Этот раствор называется магнезиальной смесью и используется для качественного и количественного определения ионов фосфорной кислоты:



Хорошо растворяются в воде нитрат, хлорид, сульфат, перхлорат, ацетат магния, а также кислые соли многоосновных кислот. Остальные соли магния плохо растворяются в воде.

### Кальций

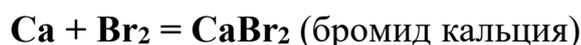
Соли кальция известны человеку очень давно, но в свободном состоянии этот металл был получен английским химиком Г. Дэви только в 1808 г.

Нахождение в природе. Содержание кальция в земной коре составляет 3,3 %. Наиболее распространенными его соединениями являются минерал кальцит  $CaCO_3$  (главная составная часть известняка, мела и мрамора) и прозрачная разновидность кальцита — исландский шпат. Карбонат кальция входит также в состав минерала доломита  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ . Часто встречаются залежи сульфата кальция в виде минерала гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , фосфата кальция — в виде минералов фосфорита  $Ca_3(PO_4)_2$  и апатита  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$  (или  $Ca_5(PO_4)_3F$ ), фторида кальция — в виде минерала плавикового шпата  $CaF_2$ , и нитрата кальция — в виде кальциевой, или

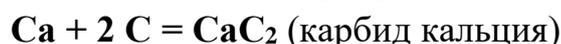
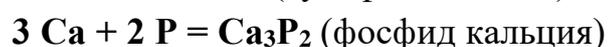
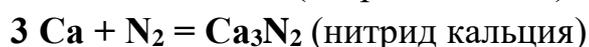
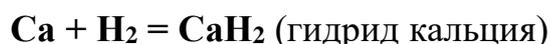
норвежской, селитры  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Кальций входит также в состав многих алюмосиликатов, в частности полевых шпатов.

Физические свойства. Кальций — серебристо-белый ковкий металл, который плавится при температуре  $850\text{ }^\circ\text{C}$  и кипит при  $1482\text{ }^\circ\text{C}$ . Он значительно тверже щелочных металлов.

Химические свойства. Кальций — активный металл. Так, при обычных условиях он легко взаимодействует с кислородом воздуха и галогенами:



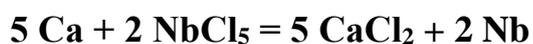
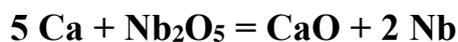
С водородом, азотом, серой, фосфором, углеродом и другими неметаллами кальций реагирует при нагревании:



С холодной водой кальций взаимодействует медленно, а с горячей — очень энергично:



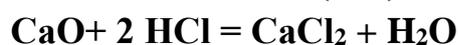
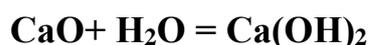
Кальций может отнимать кислород или галогены от оксидов и галогенидов менее активных металлов, т. е. обладает восстановительными свойствами:



Получение. Металлический кальций получают электролизом его расплавленных солей. Электролитом служит расплавленная смесь  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaF}_2$  в соотношении 3: 1 по массе. Фторид кальция прибавляют для понижения температуры плавления смеси.

Применение. Кальций применяют в металлургии для очистки чугуна и стали от оксидов, а также в производстве многих редких металлов (Тl, Zr, Hf, Nb, Ta и др.) как восстановитель этих металлов из их оксидов и хлоридов. Сплав кальция со свинцом используют для изготовления подшипников и оболочек кабелей.

Оксид кальция  $\text{CaO}$ . Белое вещество, плавящееся при температуре около  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ , с ярко выраженными основными свойствами. Хорошо взаимодействует с водой, кислотами и кислотными оксидами:



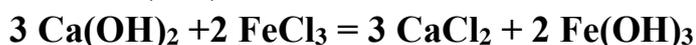
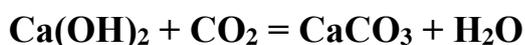
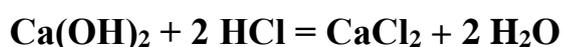
В лабораторных условиях оксид кальция можно получить окислением кальция, а также термическим разложением его карбоната. В промышленности  $\text{CaO}$  получают

обжигом известняка в шахтных или вращающихся трубчатых печах при 1000–1100 °С. Поэтому его называют еще *жженой* или *негашеной известью*.

Применяют оксид кальция в промышленности строительных материалов как вяжущий материал.

Гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Твердое белое вещество, плохо растворимое в воде (в 1 л воды при 20 °С растворяется 1,56 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). При обработке оксида кальция горячей водой получается мелкораздробленный гидроксид кальция — *пушонка*. Насыщенный водный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  называется известковой водой. На воздухе он мутнеет вследствие взаимодействия с углекислым газом и образования карбоната кальция.

Гидроксид кальция является щелочью. Он легко реагирует с кислотами, кислотными оксидами и солями:



Процесс взаимодействия оксида кальция с водой называется гашением. Гашеная известь в смеси с песком и водой образует известковый раствор, используемый в строительстве: для скрепления кирпичей при кладке стен, для штукатурных работ и др. На воздухе гашеная известь поглощает углекислый газ и превращается в карбонат кальция.

## Модуль 11

### ЭЛЕМЕНТЫ III «А» ГРУППЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

К III группе относятся бор, алюминий, галлий, индий, таллий (главная подгруппа), а также скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды (побочная подгруппа).

На внешнем электронном уровне элементов главной подгруппы имеется по три электрона ( $s^2p^1$ ). Они легко отдают эти электроны или образуют три неспаренных электрона за счет перехода одного электрона на р-уровень. Для бора и алюминия характерны соединения только со степенью окисления +3. У элементов подгруппы галлия (галлий, индий, таллий) на внешнем электронном уровне также находится по три электрона, образуя конфигурацию  $s^2p^1$ , но они расположены после 18-электронного слоя. Поэтому в отличие от алюминия галлий обладает явно неметаллическими свойствами. Эти свойства в ряду Ga, In, Tl ослабевают, а металлические свойства усиливаются.

У элементов подгруппы скандия на внешнем электронном уровне также находится по три электрона. Однако эти элементы относятся к переходным d-элементам, электронная конфигурация их валентного слоя  $d^1s^2$ . Эти электроны все

три элемента довольно легко отдают. Элементы подгруппы лантаноидов имеют отличительную конфигурацию внешнего электронного уровня: у них застраивается 4f -уровень и исчезает d-уровень. Начиная с церия все элементы, кроме гадолиния и лютеция, имеют электронную конфигурацию внешнего электронного уровня  $4f^n 6s^2$  (гадолиний и лютеций имеют  $5d^1$ -электроны). Число n изменяется от 2 до 14. Поэтому в образовании валентных связей принимают участие s- и f-электроны. Чаще всего степень окисления лантаноидов +3, реже +4.

Электронное строение валентного слоя актиноидов во многом напоминает электронное строение валентного слоя лантаноидов. Все лантаноиды и актиноиды — типичные металлы.

Все элементы III группы обладают очень сильным сродством к кислороду, и образование их оксидов сопровождается выделением большого количества теплоты.

Элементы III группы находят самое разнообразное применение.

Бор был открыт Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром в 1808 г. Содержание его в земной коре составляет  $1,2 \cdot 10^{-3} \%$ .

Соединения бора с металлами (б о р и д ы ) обладают высокой твердостью и термостойкостью. Поэтому их используют для получения сверхтвердых и жаропрочных специальных сплавов. Большой термостойкостью обладают карбид и нитрид бора. Последний применяют в качестве высокотемпературной смазки. Кристаллогидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура) имеет постоянный состав, его растворы применяют в аналитической химии для установления концентрации растворов кислот. Реакция буры с кислотой протекает по уравнению



Содержание галлия в земной коре составляет  $1,9 \cdot 10^{-3} \%$ . Он был предсказан Д. И. Менделеевым (экаалюминий) и открыт французским химиком Р. Э. Лекок де Буабодраном в 1875 г. Свойства галлия почти полностью совпали со свойствами экаалюминия, предсказанными Д. И. Менделеевым на основе периодического закона.

Соединения галлия с элементами VI группы (серой, селеном, теллуром) являются полупроводниками. Жидким галлием наполняют высокотемпературные термометры.

Индий был открыт Т. Рихтером и Ф. Райхом в 1863 г. Содержание его в земной коре составляет  $2,5 \cdot 10^{-5} \%$ . Добавка индия к сплавам меди увеличивает устойчивость последних к действию морской воды. Присадка этого металла к серебру увеличивает блеск серебра и препятствует его тускнению на воздухе. Индиевые покрытия предохраняют металлы от коррозии. Он входит в состав некоторых сплавов, применяющихся в стоматологии, а также некоторых легкоплавких сплавов (сплав

индия, висмута, свинца, олова и кадмия плавится при 47 °С). Соединения индия с различными неметаллами обладают полупроводниковыми свойствами.

Таллий был открыт У. Круксом в 1861 г. Содержание его в земной коре составляет  $10^{-4}$  %. Сплав таллия (10 %) с оловом (20 %) и свинцом (70 %) обладает очень высокой кислотостойкостью, он выдерживает действие смеси серной, соляной и азотной кислот. Таллий повышает чувствительность фотоэлементов к инфракрасному излучению, исходящему от нагретых предметов. Соединения таллия весьма ядовиты и вызывают выпадение волос.

Галлий, индий и таллий относятся к рассеянным элементам. Содержание их в рудах, как правило, не превышает тысячных долей процента.

Соединения скандия, иттрия, лантана и лантаноидов были известны еще в начале XIX в. Чистый скандий был выделен Л. Ф. Нильсоном в 1879 г. Содержание этого элемента в земной коре составляет  $10^{-3}$  %. Иттрий был открыт Ю. Гадолином в 1794 г. Его содержание в земной коре составляет  $2,9 \cdot 10^{-3}$  %. Содержание в земной коре лантана, открытого К. Г. Мосандером в 1839 г., составляет  $4,9 \cdot 10^{-3}$  %. Применяются эти металлы в основном для получения специальных сплавов, обладающих специфическими электрическими и магнитными свойствами. Кроме того, лантаноиды используются для приготовления различных пиррофорных составов, церий — для получения алюминиевых сплавов. Добавка церия увеличивает электропроводность алюминия и улучшает его механические свойства, облегчает прокатку вольфрама. Диоксид церия применяется при шлифовке оптического стекла.

К семейству актиноидов относятся наиболее тяжелые элементы, следующие в периодической системе за актинием.

Из актиноидов практическое применение находят уран, торий и плутоний.

Уран был открыт М. Г. Клапротом в 1789. Содержание его в земной коре составляет  $2,5 \cdot 10^{-4}$  %. В природе уран встречается в виде трех изотопов:  $^{238}\text{U}$  — 99,285 %,  $^{235}\text{U}$  — 0,71 %,  $^{234}\text{U}$  — 0,005 %. Изотоп  $^{235}\text{U}$  способен самопроизвольно распадаться. Поэтому уран, используемый в реакторах в качестве ядерного горючего, обогащают с целью увеличения в нем содержания изотопа-235. Для этого изотопа существует понятие критической массы, при достижении которой начинается цепная реакция и происходит ядерный взрыв. Если масса  $^{235}\text{U}$  меньше критической, скорость реакции самопроизвольного распада можно регулировать. Это свойство  $^{235}\text{U}$  используется в ядерном реакторе. Соединения урана применяются также в качестве красителей в полиграфической и силикатной промышленности.

Диоксид тория был открыт Й. Я. Берцелиусом в 1828 г., но металлический торий получен сравнительно недавно. Содержание тория в земной коре составляет

$1,3 \cdot 10^{-3}$  %. Небольшие добавки этого металла к вольфраму увеличивают срок службы электроспиралей в лампах накаливания (торий поглощает газы, способствующие быстрому износу вольфрамовой нити). Диоксид тория применяется в медицине, а также при изготовлении некоторых катализаторов.

Плутоний был открыт Г. Сиборгом, Э. Макмилланом, Дж. Кеннеди и А. Валем в 1940 г. Содержание его в земной коре ничтожно. Получают плутоний из продуктов распада горючего ядерных реакторов. Используется он для тех же целей, что и уран-235.

### Алюминий

Алюминий впервые получен химическим путем датским химиком Х. К. Эрстедом в 1825 г. В 1854 г. французский химик А. Э. Сент-Клер Девиль выделил его электрохимическим методом.

Нахождение в природе. Алюминий является самым распространенным в природе металлом. Содержание его в земной коре составляет 8,05 %. Важнейшие природные соединения алюминия — алюмосиликаты, боксит, корунд.

Алюмосиликаты составляют основную массу земной коры. Продукт их выветривания — глина и полевые шпаты (ортоклаз, альбит, анортит). Основу глин составляет каолин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Боксит — горная порода, из которой получают алюминий. Состоит главным образом из гидратов оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

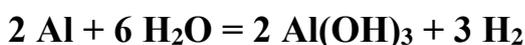
Физические свойства. Алюминий — серебристо-белый легкий металл, плавящийся при  $660^\circ\text{C}$ . Очень пластичный, легко вытягивается в проволоку и раскатывается в листы: из него можно изготовить фольгу толщиной менее 0,01 мм. Алюминий обладает очень большой тепло- и электропроводностью. Его сплавы с различными металлами прочны и легки.

Химические свойства. Алюминий — очень активный металл. В ряду напряжений он стоит после щелочных и щелочноземельных металлов. Однако на воздухе он довольно устойчив, так как его поверхность покрывается очень плотной пленкой оксида, предохраняющей металл от контакта с воздухом. Если с алюминиевой проволоки снять защитную оксидную пленку, то алюминий начнет энергично взаимодействовать с кислородом и водяными парами воздуха, превращаясь в рыхлую массу — гидроксид алюминия:

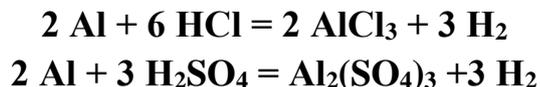


Эта реакция сопровождается выделением теплоты.

Очищенный от защитной оксидной пленки алюминий взаимодействует с водой с выделением водорода:



Алюминий хорошо растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах:

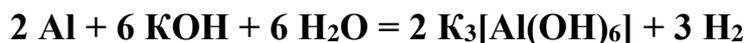


Разбавленная азотная кислота на холоду пассивирует алюминий, но при нагревании алюминий растворяется в ней с выделением монооксида азота, гемииоксида азота, свободного азота или аммиака, например:

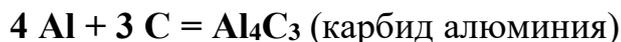
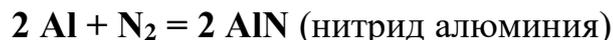
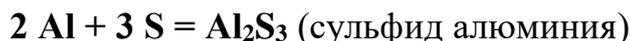


Концентрированная азотная кислота пассивирует алюминий.

Так как оксид и гидроксид алюминия обладают амфотерными свойствами, алюминий легко растворяется в водных растворах всех щелочей, кроме гидроксида аммония:



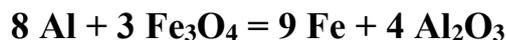
Порошкообразный алюминий легко взаимодействует с галогенами, кислородом и всеми неметаллами. Для начала реакций необходимо нагревание, затем они протекают очень интенсивно и сопровождаются выделением большого количества теплоты:



Сульфид алюминия может существовать только в твердом виде. В водных растворах он подвергается полному гидролизу с образованием гидроксида алюминия и сероводорода:

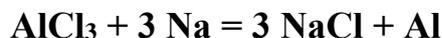


Алюминий легко отнимает кислород и галогены у оксидов и солей других металлов. Реакция сопровождается выделением большого количества теплоты:



Процесс восстановления металлов из их оксидов алюминием называется алюмотермией. Алюмотермией пользуются при получении некоторых редких металлов, которые образуют прочную связь с кислородом (ниобий, тантал, молибден, вольфрам и др.), а также для сваривания рельсов. Если с помощью специального запала поджечь смесь мелкого порошка алюминия и магнитного железняка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (термит), то реакция протекает самопроизвольно с разогреванием смеси до  $3500^\circ\text{C}$ . Железо при такой температуре находится в расплавленном состоянии.

Получение. Впервые алюминий был получен восстановлением из хлорида алюминия металлическим натрием:



В настоящее время его получают электролизом расплавленных солей в электролитических ваннах (рис. 46). В качестве электролита служит расплав, содержащий 85–90 % криолита — комплексной соли  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  (или  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) и 10–15 % глинозема — оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Такая смесь плавится при температуре около  $1000^\circ\text{C}$ .

При растворении в расплавленном криолите глинозем ведет себя как соль алюминия и алюминиевой кислоты и диссоциирует на катионы алюминия и анионы кислотного остатка алюминиевой кислоты:

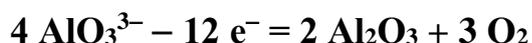


Криолит также диссоциирует:



При пропускании через расплав электрического тока катионы алюминия и натрия движутся к катоду — графитовому корпусу ванны, покрытому на дне слоем расплавленного алюминия, получаемого в процессе электролиза. Так как алюминий менее активен, чем натрий, он восстанавливается в первую очередь. Восстановленный алюминий в расплавленном состоянии собирается на дне ванны, откуда его периодически выводят.

Анионы  $\text{AlO}_3^{3-}$  и  $\text{AlF}_6^{3-}$  движутся к аноду — графитовым стержням или болванкам. На аноде в первую очередь разряжается анион  $\text{AlO}_3^{3-}$



Расход глинозема все время восполняется. Количество криолита практически не меняется, лишь незначительные его потери происходят вследствие образования на аноде тетрафторида углерода  $\text{CF}_4$ .

Электролитическое производство алюминия требует больших затрат электроэнергии (на получение 1 т алюминия расходуется около  $20\,000 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$  электроэнергии), поэтому алюминиевые заводы строят вблизи электростанций.

Применение. Алюминий используется очень широко. Из него изготавливают фольгу, применяемую в радиотехнике и для упаковки пищевых продуктов. Алюминием покрывают стальные и чугунные изделия в целях предохранения их от коррозии: изделия нагревают до  $1000^\circ\text{C}$  в смеси алюминиевого порошка (49 %), оксида алюминия (49 %) и хлорида алюминия (2 %). Этот процесс называется алитированием.

Алитированные изделия выдерживают нагревание до  $1000^\circ\text{C}$ , не подвергаясь коррозии. Сплавы алюминия, отличающиеся большой легкостью и прочностью, применяются в производстве теплообменных аппаратов, в самолетостроении и машиностроении.

Четвертая группа периодической системы.

По электронным структурам нейтральных атомов к углероду и кремнию примыкают германий и его аналоги. Максимальная валентность этих элементов, как по отдаче, так и по присоединению электронов, равна четырем. В связи с увеличением объема атомов при переходе от углерода к свинцу процесс принятия электронов ослабевает, а лёгкость их потери возрастает, поэтому металлические свойства атомов возрастают сверху вниз.

Из-за наличия во внешнем слое атомов лишь двух электронов, у титана и его аналогов отсутствует тенденция к дополнению внешнего слоя до октета. Вместе с тем в положительной валентности будет наблюдаться сходство подгруппы титана с кремнием.

### ПОДГРУППА ГАЛЛИЯ

Содержание каждого из членов данной подгруппы в земной коре по ряду галлий ( $4 \cdot 10^{-4} \%$ ) — индий ( $2 \cdot 10^{-6} \%$ ) — таллий ( $8 \cdot 10^{-7} \%$ ) уменьшается. Все три элемента чрезвычайно распылены, и нахождение в виде определённых минералов для них не характерно. Напротив, незначительные примеси их соединений содержат руды многих металлов. Получают Ga In и Tl из отходов при переработке подобных руд.

Все три члена рассматриваемой подгруппы открыты при помощи спектроскопа: таллий — в 1861 г., индий — в 1863 г. и галлий — в 1875 г. Последний из них за 4 года до открытия был предстзан и описан Д. И. Менделеевым. Природный галлий слагается из изотопов с массовыми числами 69 (60,2 %) и 71 (39,8); индий — 113 (4,3) и 115 (95,7); таллий — 203 (29,5) и 205 (70,5 %).

Для галлия известен редкий минералл галлит ( $\text{CuGaS}_2$ ). Следы этого элемента постоянно содержатся в цинковых рудах. Значительно большие его количества (до 1,5 %) были обнаружены в золе некоторых каменных углей. Однако основным сырьём для промышленного получения галлия служат бокситы, обычно содержащие незначительные его примеси (до 0,1 %). Извлекается он электролизом из щелочных жидкостей, являющихся промежуточным продуктом переработки природных бокситов на технический глинозём. Размеры ежегодной мировой выработки галлия исчисляются пока немногими тоннами, но могут быть значительно увеличены.

Индий получают главным образом в качестве побочного продукта при комплексной переработке сернистых руд Zn, Pb и Cu. Его ежегодная выработка составляет несколько десятков тонн.

Галлий концентрируется главным образом в пирите ( $\text{FeS}_2$ ). Поэтому шламы сернокислотного производства являются хорошим сырьём для получения этого элемента. Ежегодная мировая выработка таллия меньше, чем индия, но также исчисляется десятками тонн.

В свободном состоянии галлий, индий и таллий представляют собой серебристо-белые металлы. Их важнейшие константы сопоставлены ниже:

	Ga	In	Tl
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,9	7,3	11,9
Температура плавления, °С	30	157	304
Температура кипения, °С	2200	2020	1475
Электропроводность (Hg = 1)	2	11	6

По твёрдости галлий близок к свинцу, In и Tl — ещё мягче.

Для выделения Ga, In и Tl в свободном состоянии применяется или электролиз растворов их солей, или прокаливание оксидов в токе водорода. В парах металлы одноатомны.

Кристаллическая решётка галлия образована не отдельными атомами (как обычно для металлов), а двухатомными молекулами ( $d(\text{GaGa}) = 248$  пм). Она представляет таким образом, интересный случай сосуществования молекулярной и металлической структур. Молекулы Ga<sub>2</sub> сохраняются и в жидком галлии, плотность которого (6,1 г/см<sup>3</sup>) больше плотности твёрдого металла (аналогия с водой и висмутом). Повышение давления сопровождается снижением температуры плавления галлия. При высоких давлениях, помимо обычной модификации Ga(I), установлено существование двух других его форм. Тройные точки (с жидкой фазой) лежат для Ga(I)–Ga(II) при 12 тыс. атм и 3 °С, а для Ga(II)–Ga(III) — при 30 тыс. атм и 45 °С.

Галлий весьма склонен к переохлаждению и его удалось удерживать в жидком состоянии до –40 °С. Многократное повторение быстрой кристаллизации переохлаждённого расплава может служить методом очистки галлия. В очень чистом состоянии (99,999 %) он был получен путём электролитического рафинирования, а также восстановлением водородом тщательно очищенного GaCl<sub>3</sub>. Высокая точка кипения и довольно равномерное расширение при нагревании делают галлий ценным материалом для заполнения высокотемпературных термометров. Несмотря на его внешнее сходство с ртутью, взаимная растворимость обоих металлов сравнительно невелика ( в интервале от 10 до 95 °С она изменяется от 2,4 до 6,1 атомного процента для Ga в Hg и от 1,3 до 3,8 атомного процента для Hg в Ga). В отличие от ртути жидкий галлий не растворяет щелочные металлы и хорошо смачивает многие неметаллические поверхности. В частности, это относится к стеклу, нанесением на которое галлия могут быть получены зеркала, сильно отражающие свет (однако имеется указание на то, что очень чистый галлий, не содержащий примеси индия, стекло не смачивает). Нанесением галлия на пластмассовую основу используется иногда для быстрого получения радиосхем. Сплав 88 % Ga и 12 % Sn плавится при 15 °С, а некоторые другие содержащие галлий сплавы (например, 61,5 % Bi, 37,2 — Sn и 1,3 — Ga) были предложены для пломбирования зубов. Они не изменяют своего объёма с температурой и хорошо держатся. Галлий можно использовать также как

уплотнитель для вентелей в вакуумной технике. Однако следует иметь в виду, что при высоких температурах он агрессивен по отношению и к стеклу, и ко многим металлам.

Палочки металлического индия при сгибании хрустят подобно оловянным. На бумаге он оставляет тёмную черту. Важное применение индия связано с изготовлением германиевых выпрямителей переменного тока. Благодаря своей лёгкоплавкости он может играть роль смазки в подшипниках.

Введение небольшого количества индия в сплавы меди сильно повышают устойчивость к действию морской воды, а присадка индия к серебру усиливает его блеск и предупреждает потускнение на воздухе. Сплавам для пломбирования добавка индия придаёт повышенную прочность. Электрическое покрытие индием других металлов хорошо предохраняет их от коррозии. Сплав индия с оловом (1:1 по массе) хорошо спаивает стекло со стеклом или металлом, а сплав состава 24 % In и 76 % Ga плавится при 16 °С. Плавящийся при 47 °С сплав 18,1 % In с 41,0 % Bi, 22,1 % Pb, 10,6 % Sn и 8,2 % Cd находит медицинское использование при сложных переломах костей (вместо гипса).

Таллий используется главным образом для изготовления сплавов с оловом и свинцом, обладающих высокой кислотоупорностью. В частности, сплав состава 70 % Pb, 20 % Sn и 10 % Tl хорошо выдерживает действие смесей серной, соляной и азотной кислот.

В сухом воздухе галлий близок и индий не изменяются, а таллий покрывается серой плёнкой оксида. При прокаливании все три элемента энергично соединяются с кислородом и серой. С хлором и бромом они взаимодействуют кже при обычной температуре, с иодом — лишь при нагревании. Располагаясь в ряду напряжений около железа, Ga, In и Tl растворимы в кислотах.

По отношению к воде галлий и компактный индий устойчивы, а таллий в присутствии воздуха сильно разрушается водой с поверхности. С азотной кислотой галлий реагирует лишь медленно, а таллий весьма энергично. Напротив серная кислота, и особенно соляная легко растворяет Ga и In, тогда как Tl взаимодействует с ними значительно медленнее (вследствие образования на поверхности защитной плёнки труднорастворимых солей). Растворы сильных щелочей легко растворяют галлий, лишь медленно действуют на индий и не реагируют с таллием. Галлий медленно растворяется также в  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Летучие соединения всех трёх элементов окрашивают бесцветное пламя в характерные цвета: Ga — в почти незаметный для глаза тёмно-фиолетовый ( $\lambda = 417,1$  нм), In — в тёмно-синий ( $\lambda = 451,1$  нм), Tl — в изумрудно-зелёный ( $\lambda = 535,1$  нм).

Галлий и индий, по-видимому, не ядовиты. Напротив, таллий сильно ядовит, причём по характеру действия похож на Pb и As. Поражает он нервную систему,

пищеварительный тракт и почки. Симптомы строго отравления проявляются не сразу, а через 12-20 часов. При медленно развивающемся хроническом отравлении (в том числе и через кожу) наблюдается прежде всего возбуждение и расстройство сна. В медицине препаратами таллия пользуются для удаления волос (при лишаях и т. п.). Соли таллия нашли применение в светящихся составах как вещества, увеличивающие продолжительность свечения. Они оказались также хорошим средством против мышей и крыс.

Обычная валентность галлия и индия равна трём. Таллий даёт производные, в которых от трёх- и одновалентен.

В ряду напряжений галлий располагается между Zn и Fe, а индий и таллий — между Fe и Sn. Переходом Ga и In по схеме:  $\text{Э}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Э}$  отвечают нормальные потенциалы:  $-0,56$  и  $-0,33$  В (в кислой среде) или  $-1,2$  и  $1,0$  В (в щелочной среде). Таллий переводится кислотами в одновалентное состояние (нормальный потенциал  $-0,34$  В). Переход  $\text{Tl}^{3+} + 2 \text{e}^- = \text{Tl}^+$  характеризуется нормальным потенциалом  $+1,28$  В в кислой среде или  $+0,02$  В — в щелочной.

Оксид галлия и его аналогов — белый  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , жёлтый  $\text{In}_2\text{O}_3$  и коричневый  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  в воде нерастворимы. Отвечающие им гидроксиды —  $\text{Э}(\text{OH})_3$  (которые могут быть получены исходя их солей) представляют собой студенистые осадки, практически нерастворимые в воде, но растворяющиеся в кислотах. Белые гидроксиды Ga и In растворимы также в растворах сильных щелочей с образованием аналогичных алюминатам галлатов и интатов. Они имеют, следовательно, амфотерный характер, причём кислотные свойства выражены у  $\text{In}(\text{OH})_3$  слабее, а у  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  сильнее, чем у  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Так, помимо сильных щелочей,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  растворим в крепких растворах  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Напротив, красно-коричневый  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  в щелочах не растворяется.

Теплоты образования оксидов  $\text{Э}_2\text{O}_3$  галлия и его аналогов уменьшается в ряду 1088 (Ga), 924 (In) и 389 (Tl). При нагревании на воздухе галлий практически окисляется только до  $\text{GaO}$ . Поэтому  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  обычно получают обезвоживанием  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ . Индий при нагревании на воздухе образует  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а таллий — смесь  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tl}_2\text{O}$  с тем большим содержанием высшего оксида, чем ниже температура. Нацело до  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  таллий может быть окислен действием озона.

Растворимость оксидов  $\text{Э}_2\text{O}_3$  в кислотах увеличивается в ряду Ga–In–Tl. В том же ряду уменьшается прочность связи элемента с кислородом:  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  плавится при  $1795$  °С без разложения,  $\text{In}_2\text{O}_3$  переходит в  $\text{In}_3\text{O}_4$  лишь выше  $850$  °С, а мелко раздробленный  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  начинает отщеплять кислород уже около  $90$  °С. Однако для полного перевода  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  в  $\text{Tl}_2\text{O}$  необходимы гораздо более высокие температуры. Под избыточным давлением кислорода  $\text{In}_2\text{O}_3$  плавится при  $1910$  °С, а  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  — при  $716$  °С.

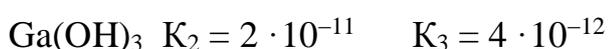
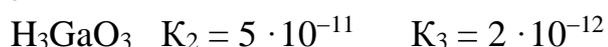
Теплоты гидротации оксидов по схеме:



составляет + 92 кДж (Ga), + 4 (In) и – 188 (Tl). В соответствии с этим лёгкость отщепления гидроксидами воды возрастает от Ga до Tl: если Ga(OH)<sub>3</sub> полностью обезвоживается лишь при прокаливании, то Tl(OH)<sub>3</sub> переходит в Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> даже при стоянии под жидкостью, из которой он был выделен.

При нейтрализации кислотных растворов солей галлия его гидроксид осаждается приблизительно в интервале рН = 3–4. Свежеосаждённый Ga(OH)<sub>3</sub>, хорошо растворим в крепких растворах аммиака, но по мере старения растворимость всё более снижается. Её изоэлектрическая точка лежит при рН = 6,8, а ПР = 2 · 10<sup>-37</sup>. Для In(OH)<sub>3</sub> было найдено ПР = 1 · 10<sup>-37</sup>, а для Tl(OH)<sub>3</sub> — 2 · 10<sup>-45</sup>.

Для вторых и третьих констант диссоциации Ga(OH)<sub>3</sub> по кислотному и основному типам были найдены следующие значения:



Таким образом, гидроксид галлия представляет собой случай электролита, очень близкого к идеальной амфотерности.

Различие кислотных свойств гидроксидов галлия и его аналогов отчётливо проявляется при их взаимодействии с растворами сильных щелочей (NaOH, KOH). Гидроксид таллий легко растворяется с образованием галлатов типа M[Ga(OH)<sub>4</sub>], устойчивых и в растворе, и в твёрдом состоянии. При нагревании они легко теряют воду (соль Na — при 120, соль K — 137 °С) и переходят в соответствующие безводные соли типа MGaO<sub>2</sub>. Для получаемых из растворов галлатов двухвалентных металлов (Ca, Sr) характерен другой тип — M<sub>3</sub>[Ga(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

Гидроксид индия почти нерастворим в лисьных щелочах (NaOH, KOH), но при очень высоких их концентрациях образуются индаты типа M<sub>3</sub>[In(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, которые тоже почти нерастворимы. Водой они полностью гидролизуются.

Гидроксид таллия легко пептизуется сильными щелочами (с образованием отрезательного золя), но нерастворима в них и таллатов не даёт. Сухим путём (сплавлением оксидов с соответствующими карбонатами) производные типа MЭО<sub>2</sub> были получены для всех трёх элементов подгруппы галлия. Однако в случае таллия они оказались смесями оксидов.

Ионы Ga<sup>+++</sup> и In<sup>+++</sup> бесцветны, ион Tl<sup>+++</sup> имеет желтоватую окраску. Производящиеся от них соли большинства кислот хорошо растворимы в воде, но сильно гидролизуются. Из растворимых солей слабых кислот многие подвергаются практически полному гидролизу.

Эффективные радиусы ионов Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> и Tl<sup>3+</sup> равны соответственно 62, 92 и 105 пм. В водной среде они непосредственно окружены, по-видимому, шестью молекулами воды. Такие гидратированные ионы несколько диссоциированы по схеме

$\text{Э}(\text{ОН}_2)_6 \Leftrightarrow \text{Э}(\text{ОН}_2)_5\text{ОН}^{\bullet} + \text{H}^{\bullet}$ , причём их константы диссоциации оцениваются в  $3 \cdot 10^{-3}$  (Ga) и  $2 \cdot 10^{-4}$  (In).

Галогениды  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$  в общем похожи на соответствующие соли  $\text{Al}^{3+}$ . Кроме фторидов, они сравнительно легкоплавки и хорошо растворимы не только в воде, но и в ряде органических растворителей. Окрашены из них лишь жёлтые  $\text{GaI}_3$ ,  
23-56

В то время, как производные низших валентностей Ga и In для них не типичны, для галлия наиболее характерны именно те соединения, в которых он одновалентен. Поэтому соли  $\text{Tl}^{3+}$  имеют заметно выраженные окислительные свойства.

Гемиоксид таллия  $\text{Tl}_2\text{O}$  образуется в результате взаимодействия элементов при высоких температурах. Она представляет собой чёрный гигроскопичный порошок. С водой гемиоксид таллия образует жёлтый гигроскопичный порошок гидроксида таллия  $\text{TlOH}$ , который при нагревании легко отщепляет воду и переходит обратно в  $\text{Tl}_2\text{O}$ .

Гидроксид таллия (I) хорошо растворим в воде и является сильным основанием. Образуемые им соли в большинстве бесцветны и кристаллизуются без воды. Хлорид, бромид и иодид почти нерастворимы, но некоторые другие соли растворимы в воде. Производные  $\text{TlOH}$  и слабых кислот вследствие гидролиза дают в растворе щелочную реакцию. При действии сильных окислителей (например, хлорной воды) одновалентный таллий окисляется до трёхвалентного.

По химическим свойствам элементов и соединений подгруппа галлия во многом похожа на подгруппу германия. Так, для Ge и Ga более устойчива высшая валентность, для Pb и Tl низшая, химический характер гидроксидов в рядах Ge–Sn–Pb и Ge–In–Tl изменяются даже более тонкие черты сходства, например малая растворимость (Cl, Br, I) солей  $\text{Pb}^{\text{II}}$ , так и  $\text{Tl}^{\text{I}}$ . При всём том между элементами обеих подгрупп имеются и существенные (частично обусловленные их разной валентностью): кислотный характер гидроксида Ga и его аналогов выражен слабее, в противоположность  $\text{PbF}_2$  фтористый таллий хорошо растворим и т. д.

## Модуль № 12

### ЭЛЕМЕНТЫ IV А ГРУППЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

#### УГЛЕРОД

Кларк углерода 0,14%, но тем не менее значение углерода исключительно велико, так как его соединения являются основой всех живых организмов. Формы нахождения углерода в природе многообразны. Кроме тканей живых организмов и продуктов их разрушения (каменный уголь, нефть и т. д.), он входит в состав многих минералов, имеющих большей частью общую формулу  $\text{MCO}_3$ , где M –

двухвалентный металл. Наиболее распространенным из таких минералов является кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), образующий иногда громадные скопления на отдельных участках земной поверхности. В атмосфере углерод содержится в виде углекислого газа, который в растворенном состоянии находится также во всех природных водах.

В форме древесного угля углерод был известен человечеству с незапамятных времен. Современное название он получил в 1787 г.

Природный углерод слагается из двух изотопов —  $^{12}\text{C}$  (98,892%) и  $^{13}\text{C}$  (1,108%). Масса изотопа углерода-12 принята за единицу атомных и молекулярных масс. В различных природных объектах соотношение обоих изотопов может незначительно изменяться. Поэтому атомный вес углерода дается с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ .

Свободный углерод встречается в природе в виде двух простых веществ — алмаза и графита. К ним можно отнести и так называемый “аморфный” углерод, простейшим представителем которого является древесный уголь. Алмаз имеет плотность 3,5 г/см<sup>3</sup> и является самым твёрдым из всех минералов. Наиболее чистые алмазы бесцветны и прозрачны. Графит представляет собой серую, имеющую металлический блеск и жирную на ощупь массу с плотностью 2,2 г/см<sup>3</sup>. Он очень мягок — легко царапается ногтем и при трении оставляет серые полосы на бумаге. “Аморфный” углерод по свойствам довольно близок к графиту. Плотность его колеблется в пределах 1,8-2,1 г/см<sup>3</sup>. У некоторых разновидностей “аморфного” углерода очень сильно выражена способность к адсорбции (т.е. поглощению на поверхности) газов, паров и растворённых веществ.

Тройной точке на диаграмме состояния углерода отвечает температура около 3700 °С и давление около 110 атм. Поэтому при нагревании под обычным давлением (в отсутствие воздуха) углерод не плавится, а возгоняется.

Наиболее устойчивой формой углерода при обычных условиях является графит. Теплота его сгорания (до  $\text{CO}_2$ ) 393 кДж/моль. У алмаза она 395 кДж/моль, а у “аморфного” углерода 400-410 кДж/моль. Переход менее устойчивых форм в графит при обычных условиях не происходит, но выше 1500 °С (в отсутствие воздуха) он идёт довольно быстро.

Теплота плавления графита (при 47 тыс. атм) составляет 105 кДж/моль. При плавлении разрывается только часть связей кристаллической решетки.

Давление пара графита даже при 2500 °С ничтожно мало (примерно  $5 \cdot 10^{-6}$  атм), и температура его возгонки около 3700 °С. Пары углерода состоят из отдельных атомов и более сложных образований общей формулы  $\text{C}_n$ . При 3100 °С пар состоит в основном из молекул  $\text{C}=\text{C}$  (131 пм) с энергией диссоциации 600 кДж/моль, а при дальнейшем повышении температуры он, по-видимому, обогащается молекулами  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$  и т. д.

Образование природных алмазов происходило путем кристаллизации углерода в глубинных слоях Земли (200-300 км от поверхности) при температурах порядка 3000 °С и давлениях порядка 200 тыс. атм. Их коренные месторождения связаны с весьма редким выходом на поверхность особой горной породы — кимберлита, а рассыпные изредка встречаются в наносных пластах. Промышленные разработки содержат в среднем только 0,5 г алмаза на тонну породы. Богатые месторождения были открыты в Якутии (1955 г).

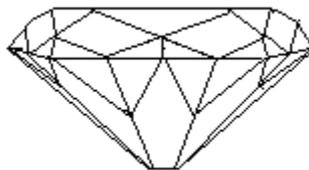
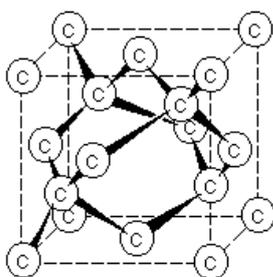


Рис. 1. Схема расположения атомов С в алмазе.

Рис. 2. Обычная огранка бриллианта.

Структуру алмаза можно представить в виде тетраэдров с атомом углерода в центре, которые повторяются в бесконечности в трех измерениях (рис. 1). Алмаз имеет атомную кристаллическую решетку.

Несмотря на свою твердость, алмаз хрупок и легко раскалывается от удара. Он хорошо проводит тепло, но практически не проводит электрический ток. Не все алмазы бесцветны, некоторые из них имеют окраску, от лишь слегка наметившейся до интенсивной. По отношению к рентгеновским лучам алмаз прозрачен (в отличие от подделок), а для ультрафиолетовых одни кристаллы прозрачны, другие нет.

Алмаз отличается большой инертностью: на него не действуют ни кислоты, ни щелочи. На воздухе алмаз горит при температуре около 900 °С, а в кислороде — около 700 °С. После сгорания остаётся немного золы (0,02 вес. % и более), что свидетельствует о наличии в природных алмазах примесей (главным образом алюминия, кремния, кальция и магния). При нагревании выше 1200 °С в отсутствие воздуха начинается графитизация алмаза.

В кристаллах алмазов обычного типа небольшая (порядка 1:1000) часть атомов углерода заменена на атомы азота. Из представителей более редкого типа особенно интересны светло-голубые алмазы, электропроводность которых сравнительно выше, чем у прочих образцов. При нагревании выше 100 °С они приобретают полупроводниковые свойства р-типа, сохраняющиеся в атмосфере водорода до 1100 °С.

Наиболее красивые алмазы шлифуют и под названием бриллиантов (рис. 2) употребляют в качестве украшений. Для их расценки служит применяемая к драгоценным камням единица массы — карат (0,2 г). Самый крупный добытый алмаз (“Куллинан”) весил 3026 каратов, т.е. более 600 г.

Исключительная твердость алмаза обуславливает его ценность для техники. Промышленность использует все те камни (громдное большинство), в которых имеется какой-либо изъян (некрасивая окраска, трещины и т. д.), делающий их непригодными в качестве украшений.

Сравнительно невысокая цена таких камней с браком позволяет употреблять их непосредственно или в форме алмазного порошка для заточки и шлифовки режущих инструментов из твердых сплавов, правки шлифовальных кругов, при буровых работах в горном деле (алмазное бурение), резке стекла и твердых каменных пород, сверлении стали, обточке металлических валов. Использование алмазов резко повышает скорость и качество обработки самых разнообразных материалов.

“Если бы США были отрезаны от их современных источников алмазов, то их промышленный потенциал за очень короткий срок упал бы наполовину.” (Левис). Ежегодная мировая добыча алмазов около 5 т.

Существует предположение, что исходным материалом для природного синтеза алмазов служил углерод, возникавший в результате восстановления (при высоких температурах и под большим давлением) карбонатных пород двухвалентным железом по примерной суммарной схеме:



Необходимое для кристаллизации углерода в форме алмаза очень высокое давление создавалось за счет его случайных местных повышений.

Попытки искусственного получения алмазов предпринимались многократно, но впервые увенчались успехом лишь в 1953 г. Перевод графита в алмаз может быть осуществлен только при очень высоких давлениях, при высоких температурах и наличии катализаторов, из которых наиболее подходящими оказались некоторые элементы триад. Зародышевые кристаллы алмаза возникают на поверхности раздела между графитом и расплавленным металлом-катализатором. Они остаются покрытыми пленкой жидкого углеродсодержащего металла, сквозь который углерод затем и диффундирует от графита к алмазу по мере его роста. Современная техника позволяет получить в одной камере за несколько минут 20 г алмазов.

Интересен также другой метод синтеза — действием на графит (в смеси с катализатором) ударной волны, создаваемой взрывом. Мгновенность этого действия компенсируется возникновением в момент взрыва чрезвычайно высоких давления и температуры. Так при одном из опытов с ударной волной под давлением в 300 тыс.

атм. почти весь взятый графит превратился в очень мелкие алмазные кристаллики (размером до 40 мк).

Искусственные алмазы представляют собой мелкие кристаллы, преимущественная форма которых обычно меняется от кубической (при сравнительно низких температурах синтеза) к октаэдрической (при высоких). Цвет их тоже различен: от черного при низких температурах до зеленого, желтого и белого — при высоких. Например, в одном из опытов под давлением 200 тыс. атм. мгновенным (в течение тысячных долей секунды) нагреванием графита электрическим разрядом до 5000 °С были получены бесцветные алмазы чистой воды. Цвет искусственных алмазов существенно зависит от природы включаемых в кристаллы примесей (а тем самым и от состава исходной графитовой смеси). Например, примесь никеля придаёт зеленоватые тона, а одновременно никеля и бора — синие.

Интересны полупроводниковые алмазы (р-типа), синтезированные при 1100 °С и 70 тыс. атм. в присутствии небольших добавок В, Ве или Al. На основе их хорошей теплопроводности и сильной зависимости электрического сопротивления от температуры был сконструирован миниатюрный и чувствительный термометр (алмазный термометр) с областью применения от –200 до +650 °С.

Из-за своих малых размеров и обычно некрасивой окраски синтетические алмазы в качестве украшений почти не используются. Напротив, по техническим качествам они лучше естественных. Ежегодное мировое производство алмазов по общему объёму производства соизмеримо с добычей.

Путём выращивания затравочных кристаллов алмазы могут быть синтезированы и вне области их устойчивости. Медленным пропусканием метана под давлением 0,01 атм над нагретым до 1100 °С зародышевым кристаллом достигалась скорость их роста до 0,5% в час. Процесс сводится к термическому разложению метана, причём освобождающийся атомарный углерод осаждается на поверхности зародышевых кристаллов, продолжая их структуру. Подобным путём были, в частности, получены нитевидные кристаллы (“усы”) алмаза длиной до 2 мм (при диаметре в несколько десятком микрон).

Кристалл графита построен из плоских углеродных атомов, располагающихся точно друг над другом через одну, т.е. с чередованием по типу АБАБ... Известна также гораздо более редкая (и менее устойчивая) АБВАБВ...

Каждый атом углерода в плоскости сетки (“паркета”) соединён ковалентными связями с тремя другими. Связи эти значительно короче (147 пм), чем в алмазе, что указывает на их высокую прочность. Расстояние между отдельными слоями велико (335 пм), и связь между ними слаба (17 кДж/моль). Внешне это выражается в лёгкой

расщепляемости графита по плоскостям спаянности кристалла на отдельные тонкие пласты (“чешуйки”).

Графит хорошо проводит тепло (в 3 раза лучше ртути) и обладает близкой к металлам электропроводностью; больше параллельно слоям, чем перпендикулярно им. Максимум теплопроводности графита наблюдается при 0 °С, а электропроводности — около 600 °С. Механическая прочность графита при переходе от обычных температур к 2500 °С возрастает почти вдвое. Его сжимаемость примерно в 20 раз больше сжимаемости алмаза. Заметное окисление графита при нагревании на воздухе наступает лишь выше 700 °С.

Относительно электронного строения графита имеются две основные точки зрения. Согласно одной из них, четвёртый валентный электрон каждого атома углерода участвует в формировании связей внутри сетки (повышая их порядок до 1,33), а связь между слоями осуществляется лишь межмолекулярными силами. Согласно другой точке зрения, четвёртые валентные электроны атомов углерода образуют слабые металлические связи между слоями (чем и обусловлены черты сходства графита с металлами). Вероятнее всего, наиболее правильно сочетание обеих трактовок с преобладанием первой из них. Экспериментально было установлено, что свободные электроны в графите имеются, но эффективное их число сравнительно мало — около  $6 \cdot 10^{18}$  на 1 см<sup>3</sup> (т.е. один электрон приходится примерно на 18 тыс. атомов углерода).

Интересной особенностью графита является его способность поглощать значительные количества некоторых веществ за счет их внедрения в пространства между молекулярными слоями. Подобно другим аддуктам, соединения графита характеризуются в общем переменными составами, которые ограничиваются некоторыми предельными. Как правило, последние не отвечают валентным соотношениям, характерным для углерода и соответствующих элементов. Образование всех продуктов внедрения сопровождается существенным увеличением расстояния между углеродными сетками, но при помощи подходящих воздействий поглощенные вещества могут быть извлечены с более или менее полным восстановлением исходной структуры “хозяина”.

Все графитиды целесообразно разделить на две группы. К первой можно отнести только производные фтора и кислорода, характеризующиеся возникновением ковалентных связей между атомами углерода и внедряющихся элементов, что ведёт к большему или меньшему искажению структуры “паркетов”. Относящиеся сюда вещества предельных составов по своему характеру близки к истинным химическим соединениям.

Вторая группа охватывает все остальные многочисленные продукты внедрения в графит. Они близки к типичным аддуктам, от которых отличаются главным

образом возникновением некоторой разноимённой поляризации внедрённых частиц в графитных “паркетах”. Последние при этом не подвергаются сколько-нибудь существенному искажению.

Наиболее чётко выраженный характер истинного химического соединения имеет фтористое производное графита. Взаимодействие последнего со фтором при 450 °С ведёт к медленному образованию продуктов внедрения состава  $CF_p$ , где  $p \geq 1$ . Обычно получают чёрные или серые фториды с  $p > 1$ , но иногда удаётся получить предельный продукт состава  $CF$ . Его образование протекает с возникновением ковалентных связей  $C-F$ , увеличением расстояния между слоями графита до 660 пм и изменением самой структуры этих слоёв от плоской к складчатой с расстоянием  $C-C$  154 пм. Интересно, что меньшему содержанию фтора отвечает большее расстояние между слоями (до 880 пм для  $CF_{0,68}$ ). Фторид представляет собой серебристо-белое, в тонких слоях прозрачное вещество, не проводящее электрический ток и чрезвычайно химически стойкое (не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами). Однако длительным действием водорода в момент выделения (цинковая пыль + уксусная кислота) фтор может быть извлечён с восстановлением графитной структуры. Нагревание  $CF$  выше 500 °С сопровождается энергичным (вплоть до взрыва) разрушением этого вещества с образованием летучих фторидов углерода ( $CF_4$ ,  $C_2F_6$  и др.) и выделением сажи.

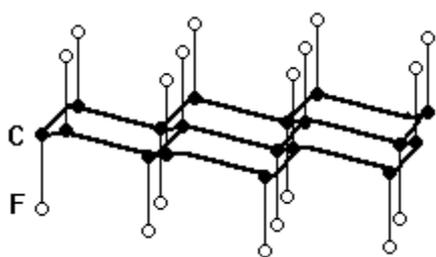


Рис. 3. Схема структуры слоя  $CF$ .

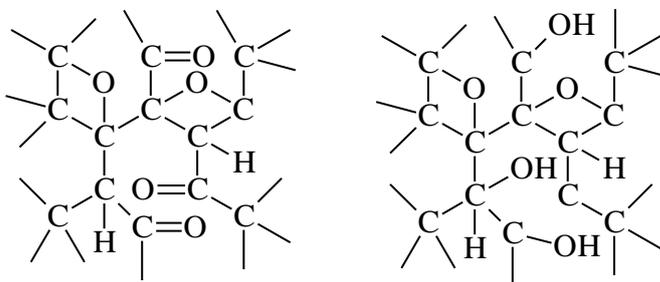


Рис. 4. Схемы структуры слоёв в продуктах окисления

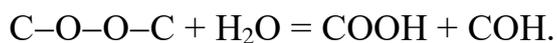
графита.

Действие на графит смеси фтора с избытком фтористого водорода при обычных условиях ведёт к увеличению расстояния между слоями до 540 пм и образованию чёрного вещества предельного состава  $C_4F$ , также содержащего ковалентные связи  $C-F$  с расстоянием  $F-F$  490 пм. Сами углеродистые “паркеты” при этом не изменяются, но становятся расположенными точно друг над другом (структура АААА...). Этот фторид проводит электрический ток, однако, примерно в 1000 раз

хуже графита. Химически он очень устойчив, но при нагревании уже выше 100 °С начинает разлагаться.

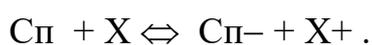
Кислородсодержащие графитиды (“оксиды графита”, “графитовые кислоты”) образуются при длительном действии на графит сильных окислителей (например  $\text{KClO}_3$  со смесью конц. серной и азотной кислот). После отмывки водой получают вещества коричневого, жёлтого или белого цвета. При сушке окисленного продукта над  $\text{P}_2\text{O}_5$  расстояние между слоями углеродных атомов 640 пм, при сушке на воздухе 900 пм, а в воде оно увеличивается до 1100 пм. Сами слои углеродных атомов графита претерпевают сильное искажение, предположительно за счёт возникновения связей  $\text{C-O-C}$ ,  $\text{C=O}$  и  $\text{C-O-H}$ .

Кислородные производные графита проявляют слабовыраженный кислотный характер. Они обладают также окислительными свойствами и под действием некоторых восстановителей (например  $\text{HI}$  и даже  $\text{HBr}$ ) легко превращаются в графитоподобные продукты восстановления. В связи с наличием окислительных свойств предположили, что кислород в окисленном графите содержится в виде пероксидных групп ( $-\text{O}-\text{O}-$ ), связывающих отдельные слои атомов углерода друг с другом. Это не противоречит и кислотным свойствам окисленного графита, происхождение которых может быть обусловлено гидролизом по схеме:



Вопрос о структуре окисленных форм графита нельзя считать окончательно разрешённым. При медленном нагревании этих форм происходит их возврат к структуре графита (с отщеплением  $\text{CO}_2$ ), а при быстром — распад с образованием  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и сажи.

Для представителей второй группы продуктов внедрения в графит характерно наличие смещённых влево равновесий по схемам:



Простейшими примерами таких систем могут служить производные калия и брома, предельные составы которых отвечают формулам  $\text{C}_8\text{K}$  и  $\text{C}_8\text{Br}$ .

Аддукт состава  $\text{C}_8\text{K}$  образуется экзотермически (33 кДж/моль) при контакте графита с избытком жидкого или паробразного калия. Он имеет вид бронзы и обладает более высокой электропроводностью, чем исходный графит. Внедрение атомов калия не искажает “паркет”, а вызывает их смещение в точно одинаковые позиции (структура АААА...). Расстояние от одного из них до другого становится при этом равным 540 пм, а каждый атом калия располагается между центрами двух шестиугольников, имея соседними 12 атомов С. Схема координации атомов в  $\text{C}_8\text{K}$  показана на рис. 5. Аналогично калию ведут себя рубидий и цезий.

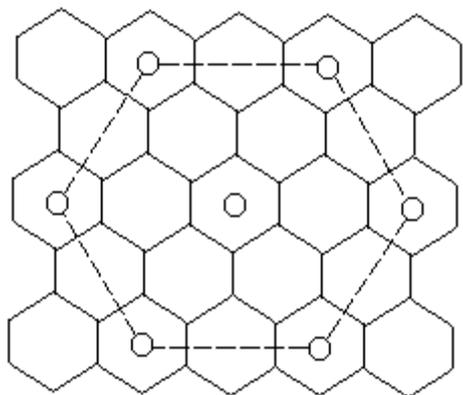
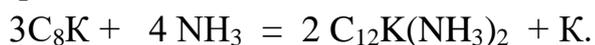


Рис. 5. Схема координации в C<sub>8</sub>K.

С химической точки зрения C<sub>8</sub>K характеризуется исключительной реакционной способностью. Он самовоспламеняется на воздухе и бурно — вплоть до взрыва — взаимодействует с водой, реагируя при этом как свободный щелочной металл (без образования каких-либо углеводородов). Металлическая ртуть извлекает калий с восстановлением структуры графита, а при действии на C<sub>8</sub>K жидкого аммиака происходит частичное замещение атомов калия молекулами NH<sub>3</sub> по схеме:



Подобные же синие металло-аммиачные производные графита с расстоянием между “паркетками” около 660 пм могут быть получены прямым взаимодействием графита с раствором калия в жидком аммиаке. Вещества эти очень чувствительны к влаге, но на воздухе не самовоспламеняются.

Аддукт предельного состава C<sub>8</sub>Br образуется при взаимодействии графита с избытком жидкого брома или его паров (в последнем случае теплота образования около 33,5 кДж/моль). Он устойчив лишь при наличии избытка брома, тогда как в его отсутствие постепенно теряет почти весь бром.

Электропроводность этого аддукта значительно выше, чем у исходного графита. Расстояние между плоскостями “паркетов” возрастает при его образовании до 705 пм, причем промежуточные бромные слои образованы цепями из молекул Br<sub>2</sub> (с ядерным расстоянием 213 и 224 пм). По всей вероятности, рассматриваемый аддукт наиболее правильно описывается равновесием C<sub>16</sub> + Br<sub>2</sub> ⇌ C<sub>16</sub><sup>+</sup> + Br<sub>2</sub><sup>-</sup> (предполагалась также формула C<sub>56</sub>+Br•3Br<sub>2</sub>). Значительно труднее брома внедряется в графит свободный хлор, тогда как иод вообще не внедряется. Вместе с тем ICl ведёт себя по отношению к графиту аналогично бром.

Графит выступает частичным донором электронов в “графитовых солях”. Они получают действием на графит концентрированных кислот в присутствии сильного окислителя (или при анодном окислении). Например, синий бисульфат приблизительно формулы C<sub>24</sub>HSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Известны также синие “соли” графита с

анионами  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{HF}_2^-$  и др. Все они характеризуются расстоянием между слоями углеродных атомов около 800 пм. При обработке соответствующей концентрированной кислотой каждая из этих “солей” обратимо превращается в другую. Действием воды или восстановителей (хлорид олова (II)) все они могут быть вновь переведены в графит.

К данной группе относятся и многочисленные продукты внедрения, возникающие при нагревании графита с безводными хлоридами ряда металлов (часто синтез лучше идёт в присутствии свободного хлора). Примером такого продукта внедрения может служить синее вещество приблизительного состава  $\text{C}_8 \cdot \text{AlCl}_3$ . В результате внедрения структура “паркетов” не изменяется, а расстояние между ними возрастает примерно до 950 пм. Водой некоторые из рассматриваемых веществ (например,  $\text{C}_n \cdot \text{AlCl}_3$ ) разлагаются легко, тогда как некоторые другие (например,  $\text{C}_n \cdot \text{FeCl}_3$ ) по отношению к ней весьма устойчивы.

Месторождения графита нередко обладают большой мощностью, оцениваемой миллионами тонн. Обычным исходным материалом для его образования служили останки растительности очень древних эпох. Лишь изредка встречаются месторождения, возникшие за счёт выделения углерода из расплавленных магм. Имеющий “минеральное” происхождение графит при сжигании почти не оставляет золы, тогда как обычно зольность его велика (от 1,5 до 15, а иногда даже до 35%). Ежегодная мировая добыча графита составляет 300 тыс. т.

Крупным потребителем графита является керамическая промышленность, изготавливающая из смеси графита с глиной тигли для переплавки металлов (графитовые тигли). Из прессованного графита делают газовые рули ракет. В металлургии он используется для обсыпки форм при литье. Из-за хорошей электропроводности графита из него изготавливают электроды для электротехнических и электрометаллургических процессов. Значительное количество графита идет для изготовления минеральных красок и (в смеси с глиной) карандашей. Интересным применением графита является использование его порошка (отдельно или вместе с машинным маслом) в качестве смазочного материала для трущихся частей механизмов.

Под вакуумом смазочные свойства графита исчезают, что связано с наличием при обычных условиях сорбированных между его слоями молекул газов воздуха. Графит является основным (по объёму) конструкционным материалом большинства ядерных реакторов. Для этой цели он должен быть очень чист. Такой графит готовят искусственно, например длительным нагреванием (до 1500 и затем до 2800 °С) спрессованной смеси нефтяного кокса и каменноугольной смолы с последующим медленным охлаждением полученного продукта. В хороших искусственных графитах зольность не превышает тысячных долей процента. Интересной и практически

важной разновидностью искусственного графита является пирографит, получаемый термическим разложением углеводородов на нагретой до 1000–2500 °С поверхности. Его беспористый слой, повторяющий рельеф осадительной поверхности, характеризуется сильно выраженным различием свойств параллельно и перпендикулярно плоскостям отложения (например, параллельно им теплопроводность очень велика, а перпендикулярно очень мала). При температурах выше 2500 °С механическая прочность пирографита выше, чем у всех других известных материалов. Он начинает находить ряд важных применений в технике очень высоких температур (сопла ракет и др.), ядерной энергетике и химической промышленности.

При нагревании органических соединений до 500–800 °С в отсутствие воздуха происходит графитизация (т.е. сочетание углеродных атомов в подобные графиту структуры), причём форма частиц исходного вещества не изменяется. Процесс этот применяется главным образом для получения графитизированных волокнистых материалов, используемых затем в ряде областей техники.

Может существовать отличная и от графита, и от алмаза линейная форма элементарного углерода (карбин), слагающаяся из цепных полимеров типа  $(-C\equiv C-C\equiv C-)_n$  — полиинов и  $(=C=C=)_n$  — кумуленов. Исходя из ацетилена, был получен продукт, содержащий до 99,9% углерода и представляющий собой трёхфазную систему, в которой кристаллы полиина и кумулена сочетаются с аморфным углеродом. Он чёрного цвета, имеет плотность около 2,0 г/см<sup>3</sup>, ни в чём не растворяется, обладает свойствами полупроводника п-типа и переходит в графит выше 2000 °С. Теплота сгорания карбина — 356 кДж/моль — гораздо меньше, чем у других форм углерода.

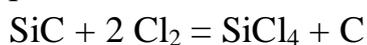
Основными разновидностями “аморфного” углерода являются древесный уголь, животный уголь и сажа. Наиболее чистый “аморфный” углерод может быть получен обугливанием сахара.

Древесный уголь получают нагреванием древесины без доступа воздуха. Образующийся при этом рыхлый чёрный продукт сохраняет первоначальную структуру древесины. В металлургии им пользуются тогда, когда требуется особая чистота угля, например при рафинировании (очистке) меди. Ввиду большой адсорбционной способности древесного угля он применяется для очистки различных веществ от примесей и при изготовлении противогазов. Древесный уголь потребляется также при изготовлении чёрного пороха и в домашнем хозяйстве.

Животный уголь получают обугливанием животных остатков: костей (костяной уголь), крови (кровяной уголь) и т. д. Все виды животного угля характеризуются высокой адсорбционной способностью. Используется он главным образом в медицине (приём внутрь при некоторых отравлениях).

Сажа образуется при неполном сгорании многих органических соединений. Её частицы имеют сферическую форму со средним диаметром 10–300 нм. Обычно сажу получают, направляя пламя горящих с сильным выделением копоти веществ на охлаждаемую водой металлическую поверхность. Сажа широко используется резиновой промышленностью (ежегодное мировое потребление сажи 1,5 млн. т), так как входит в состав смесей для изготовления шин, калош и т. д. Сажа применяется и для изготовления красок (типографских, малярных, красок для кожи) и туши.

Кристаллическая структура этих видов “аморфного” углерода во всех исследованных случаях оказывалась тождественной структуре графита. Обычный “аморфный” углерод состоит в основном из очень мелких и беспорядочно расположенных кристаллов графита, однако в результате проводимой при 1000 °С реакции по схеме:



образуется углерод, не проявляющий никаких признаков кристаллической структуры, т.е. действительно аморфный.

Вместе с тем термическим разложением некоторых углеродистых материалов (синтетических смол и др.) может быть получен стекловидный углерод, также не имеющий определённой кристаллической структуры. Он состоит из графитоподобных микрослоёв, беспорядочно связанных друг с другом тетраэдрически координированными атомами углерода. Стекловидный углерод обладает рядом ценных свойств, в частности высокой устойчивостью к температурным, механическим и химическим воздействиям.

В обычных условиях углерод весьма инертен. Но при достаточно высоких температурах он становится химически активным по отношению к большинству металлов и многим неметаллам. “Аморфный” углерод значительно более реакционноспособен, чем графит и алмаз.

При нагревании “аморфного” углерода на воздухе он энергично взаимодействует с кислородом:



В 1985 году была открыта совершенно новая форма углерода — фуллерит, принципиально отличающаяся и от графита, и от алмаза (и их модификаций). В противоположность двум последним, структура которых представляет собой периодическую решётку атомов, третья форма чистого углерода является чисто молекулярной. Отдельные частицы (фуллерены), из которых построено это вещество, представляют собой замкнутую поверхность сферы (или сфероида), составленную из атомов углерода. Сфера состоит из 20 правильных шестиугольников (подобных графитовым) и 12 правильных пятиугольников, образующихся при её формировании. Такая молекула C<sub>60</sub> чрезвычайно напоминает футбольный мяч (d(C-C)=710 пм,

диаметр сферы 1420 пм). Кроме того, были получены фуллерены C<sub>70</sub>, C<sub>74</sub>, C<sub>84</sub> и т. п., имеющие форму сфероида (рис. 6).

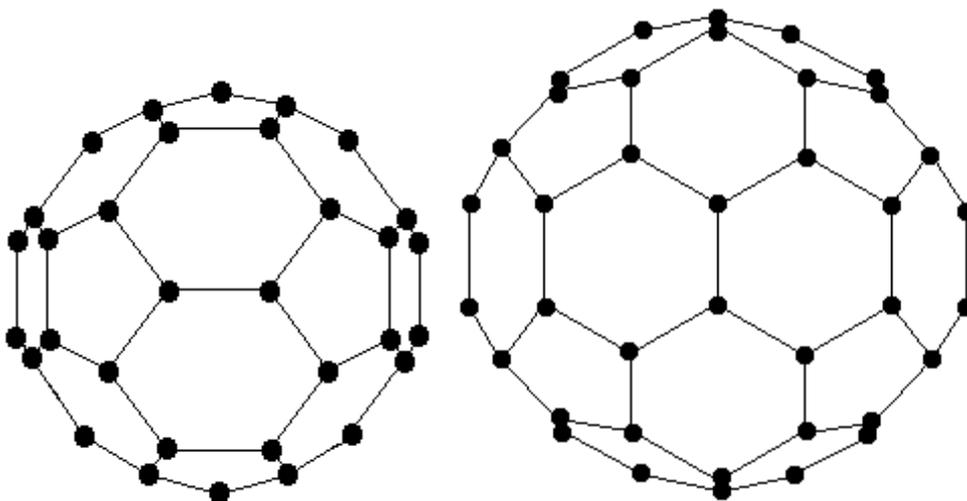


Рис. 6. Молекулы C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.

В настоящее время фуллерены получают, пропуская электрический ток в вакууме через стержни из особо чистого графита. В месте контакта стержней возникает электрическая дуга, и графит начинает испаряться; на стенках камеры осаждается сажа. Затем камеру заполняют газообразным гелием, уносящим от отдельных фрагментов графита избыточную энергию. Из полученной смеси толуолом экстрагируют молекулы фуллеренов. Образующийся темно-красный раствор содержит молекулы C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в пропорции 85:15. Дальнейшей хроматографической очисткой получают раствор чистого C<sub>60</sub> (красный) или C<sub>70</sub> (оранжевый). Упариванием такого раствора можно получить фуллерит — кристаллическое вещество с гранцентрированной кубической решёткой, образованной отдельными молекулами фуллеренов. При охлаждении до -24 °С решётка переходит в простую кубическую с увеличением объёма на 1 %. Интересно, что отдельные молекулы в кристалле фуллерита вращаются вокруг положения равновесия с частотой 1012 Гц. Плотность гексагонального фуллерита 1,7 г/см<sup>3</sup>, что в 1,35 раза меньше плотности графита. Известна также форма фуллерита, в которой молекулы расположены в вершинах тетраэдров, подобно атомам в кристалле алмаза.

Описанный выше способ получения фуллерита является чрезвычайно дорогостоящим, поэтому перспективной является непосредственная добыча фуллеренов из земных недр. Недавно было обнаружено, что минерал шунгит, огромные запасы которого находятся в Карелии, содержит до 0,1 % фуллеренов. К

сожалению, еще не разработан промышленный метод выделения последних из шунгита.

Чистый фуллерит является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ. Как он сам, так и его смеси с другими веществами (например, органическими полимерами) обладают фотопроводимостью: при облучении их даже видимым светом электрическое сопротивление резко падает. Фуллерит с добавками щелочных металлов при низких температурах (до 42,5 К для сплава RbTlC<sub>60</sub>) становится сверхпроводником.

Фуллерит не отличается химической активностью. В инертной атмосфере он стабилен до температуры 1200 К, в присутствии кислорода заметно окисляется уже при 500 К или (в обычных условиях) при облучении видимым светом. При этом образуются СО и СО<sub>2</sub>, а также аморфная структура с соотношением атомов С и О 5:1. Фуллерит хорошо растворим во многих неполярных растворителях (бензол, сероуглерод, толуол и т. п.).

Наиболее интересными из соединений фуллеренов являются продукты внедрения атомов различных элементов внутрь самой молекулы С<sub>60</sub> — так называемые эндоэдральные соединения. В настоящее время более трети элементов периодической таблицы могут быть помещены внутрь молекулы фуллерена. В частности, имеются сообщения о получении подобных соединений для натрия, калия, рубидия, цезия, лантана, никеля. Предполагают, что молекулы фуллеренов с внедренными атомами редкоземельных элементов (тербий, гадолиний, диспрозий) будут становиться магнитными диполями, что позволяет, используя тонкие пленки таких соединений, создавать запоминающие устройства с громадной ( $4 \cdot 10^{12}$  бит/см<sup>2</sup>) емкостью памяти.

Был получен полимер С<sub>60</sub>, в котором молекулы фуллеренов связаны бензольными кольцами; синтезированы также металлоорганические полимеры (С<sub>60</sub>Рd)<sub>n</sub> и (С<sub>60</sub>Рd<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Подобные структуры получили название "нить жемчуга".

Фуллерит пока не находит широкого практического применения ввиду своей малоизученности и большой стоимости, но уже сейчас ведутся интенсивные работы по применению этого вещества в различных областях медицины и техники. Недавно было показано, что фуллерит при давлении всего лишь  $2 \cdot 10^5$  атм и комнатной температуре переходит в алмаз, что чрезвычайно упрощает получение этого ценного материала. Обсуждается также возможное применение эндоэдральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами металлов для лечения раковых заболеваний. В 1994 году фирма "Мицубиси" начала выпуск аккумуляторов на базе фуллерита, действие которых, подобно обычным металлгидридным, основано на присоединении водорода. Фуллеритовый аккумулятор имеет в 5 раз большую емкость, чем обычный, и, кроме того, более легкий и экологически безопасный. Их планируют использовать для питания персональных компьютеров и слуховых

аппаратов. Обсуждаются возможности применения фуллеренов для создания алмазоподобных пленок, фотоприемников, лекарственных препаратов, сверхпроводников, а также их применение в качестве красителей для копировальных машин.

### ДИОКСИД УГЛЕРОДА.

В лабораторных условиях диоксид углерода удобно получать действием соляной кислоты на известняк или мрамор. Молекула  $O=C=O$  линейна. Диоксид углерода — бесцветный газ со слегка кисловатым запахом и вкусом. Под давлением около 60 атм он сжижается уже при обычных температурах в бесцветную жидкость (её хранят и перевозят в стальных баллонах). При сильном охлаждении он застывает в белую снегообразную массу, под обычным давлением возгоняется при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Предварительно спрессованный твёрдый  $CO_2$  испаряется довольно медленно, причём окружающее пространство сильно охлаждается. На этом основано его применение в качестве “сухого льда”.

Углекислый газ был впервые описан Ван Гельмонтом. Большие его количества получают как побочный продукт при обжиге известняка и некоторых других процессах (сжигание кокса, спиртовое брожение и т. д.). Иногда в качестве источника диоксида углерода используют обычные топочные газы, пропуская их (после освобождения от твёрдых частиц дыма и охлаждения) сквозь концентрированный раствор поташа, хорошо поглощающий диоксид углерода на холоду и вновь выделяющий его при нагревании.

Ядерное расстояние  $d(C-O) = 116$  пм; оно существенно меньше, чем обычно для двойной связи  $d(C=O) = 123$  пм. Этому соответствует и высокое значение средней энергии связи (803 кДж/моль). По-видимому, в молекуле диоксида имеется некоторое повышение порядка валентных связей за счёт свободных электронов атомов кислорода.

Баллоны для хранения жидкого  $CO_2$  должны иметь чёрную окраску и жёлтую надпись “Углекислота”. При давлении 35 тыс. атм твёрдый  $CO_2$  становится хорошим проводником тока (причём по мере повышения температуры электропроводность его возрастает).

Твёрдый  $CO_2$  используется также при проведении взрывных работ на угольных разработках. Помещённый поверх взрывного вещества “сухой лёд” мгновенно испаряется от теплоты взрыва с образованием большого объёма диоксида. Тем самым, с одной стороны, расширяется полезная площадь взрыва и улучшается качество выброшенного угля (т.к. он меньше крошится), с другой — предотвращается возможность вторичных взрывов при наличии в пласте воспламеняющихся газов.

Твёрдый диоксид углерода можно использовать для устранения облачности над аэродромами. Облака состоят из мельчайших капелек переохлаждённой воды. Нарушение их метастабильного состояния с выделением дождя или снега (в зависимости от погоды) хорошо достигается рассеиванием над облаками измельчённого до определённых размеров твёрдого диоксида углерода. Каждая его крупинка, имеющая температуру около  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при падении сквозь облако вызывает кристаллизацию соседних капелек, создавая тем самым громадное число зародышевых снежинок. Так как давление водяного пара над ними ниже, чем над переохлаждённой водой, эти снежинки растут за счёт капелек и затем оседают вниз. Устранение облачности осуществляется примерно за полчаса, причём для осаждения одного кубического километра облака (содержащего до 1000 т воды) требуется лишь около 200 г сухого льда. Этот метод можно использовать и для искусственного дождевания посевов.

Примерно на 97% из  $\text{CO}_2$  состоит атмосфера Венеры. Существование атмосферы у этой планеты было открыто М. В. Ломоносовым (1761 г.). Наблюдая её прохождение по диску Солнца, он установил, что Венера “окружена знатною воздушною атмосферой, таковою (лишь бы не большей), какова обливается около нашего шара земного”. Атмосферное давление на поверхности Венеры (нагретой до  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) составляет около 90 атм. Весьма разрежённая атмосфера Марса также состоит главным образом из диоксида углерода.

Углекислый газ (иначе “углекислота”) не поддерживает горения обычных видов топлива (т.е. углерода и его соединений). Горят в углекислом газе лишь такие вещества, сродство которых к кислороду значительно больше, чем у углерода. Примером может служить металлический магний, около  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  загорающийся в углекислом газе и сгорающий по уравнению:



Атмосфера содержит в среднем 0,03%  $\text{CO}_2$  по объёму.

Углекислый газ не поддерживает жизнедеятельности бактерий и плесеней, поэтому сроки сохраняемости пищевых продуктов в атмосфере этого газа увеличиваются. С другой стороны, повышенное содержание  $\text{CO}_2$  в воздухе теплиц ведёт к стимулированию роста растений (“углекислотное удобрение”). Практически это достигается путём помещения в теплицы кусков сухого льда. Для большинства овощных культур наиболее благоприятным оказалось содержание  $\text{CO}_2$  от 0,2 до 0,3%.

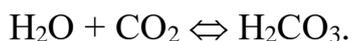
На организм человека концентрация углекислого газа в воздухе до 3% вредного влияния не оказывает. Наблюдается лишь учащённое дыхание в результате стимулирующего воздействия растворённого в крови  $\text{CO}_2$  на соответствующие центры нервной системы. Вдыхание  $\text{CO}_2$  в более высоких концентрациях ведёт к серьёзным расстройствам работы организма. При 10%-ной концентрации быстро

наступает потеря сознания и смерть вследствие остановки дыхания, а 20%-ная концентрация вызывает паралич жизненных центров в течение нескольких секунд. Смесь кислорода с 5% CO<sub>2</sub> (“карбоген”) находит медицинское использование при задержке дыхания и некоторых отравлениях.

В воде CO<sub>2</sub> растворим довольно хорошо (приблизительно 1:1 по объёму).

### УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА И ЕЁ СОЛИ.

При растворении углекислого газа происходит его частичное взаимодействие с водой, ведущее к образованию угольной кислоты:



Хотя равновесие этой реакции сильно смещено влево, CO<sub>2</sub> следует считать ангидридом угольной кислоты. Последняя очень слаба и лишь незначительно распадается на ионы Н• и НСО<sub>3</sub>' , а дальнейшая её диссоциация с образованием ионов СО<sub>3</sub>'' сама по себе почти не идёт. Учитывая, однако, возможность и такой диссоциации, можно написать следующее равновесие в водном растворе CO<sub>2</sub>:



При нагревании CO<sub>2</sub> улетучивается и равновесие смещается влево; напротив, при прибавлении щёлочи происходит связывание ионов водорода и смещение равновесия вправо.

Растворимость CO<sub>2</sub> в воде составляет (по объёму): 1,71 при 0 °С; 0,88 при 20 °С; 0,36 при 60 °С. В равновесии с воздухом в воде содержится около 5 · 10<sup>-4</sup> г/л диоксида и за счёт его растворения она приобретает рН = 5,7, а насыщенный при обычных условиях водный раствор является приблизительно 0,04 М относительно CO<sub>2</sub> и имеет рН = 3,7. Из насыщенного на холоду раствора может быть выделен кристаллогидрат CO<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, являющийся аддуктом. Вместе с тем для угольной кислоты известен устойчивый лишь ниже 5 °С эфират (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O · H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (т. пл. -47 °С).

С хорошей растворимостью углекислого газа связано его использование при изготовлении искусственных минеральных вод. Из них обычная газированная вода представляет собой просто насыщенный водный раствор CO<sub>2</sub>, а в состав других входят, кроме того, примеси некоторых солей. Подобным же образом готовят и “прохладительные напитки” (лимонад и др.) с той лишь разницей, что вместо солей добавляют небольшие количества сахара и различных “эссенций”.

При оценке силы H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (K<sub>1</sub> = 4 · 10<sup>-7</sup>, K<sub>2</sub> = 5 · 10<sup>-11</sup>), имеющуюся в растворе концентрацию Н• относят к общему количеству растворённого CO<sub>2</sub> (допуская тем самым, что он весь находится в виде H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Между тем, по сути дела, следовало бы исходить из концентрации действительно имеющихся в растворе молекул H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Так как последних мало, угольная кислота должна быть значительно более сильной, чем

это нам представляется. Попытки оценить её истинную константу диссоциации приводят к значению  $K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$ , т.е. в 500 раз превышающему непосредственно определяемое. Подобные же соображения применимы и к другим кислотам и основаниям (сернистой кислоте, гидроксиду аммония и др.), заметно распадающимся в растворе не только на ионы, но и на нейтральные молекулы. Во всех этих случаях истинные константы диссоциации должны быть выше непосредственно определяемых.

Молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$  могут образовываться и в газовой фазе. На это указывает несравненно более сильное повышение растворимости водяного пара по мере роста давления углекислого газа сравнительно, например, с азотом.

Будучи двухосновной кислотой,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  даёт два ряда солей: средние (с анионом  $\text{CO}_3^{2-}$ ) и кислые (с анионом  $\text{HCO}_3^-$ ). Первые называются карбонатами, вторые гидрокарбонатами или бикарбонатами. Подобно самим анионам угольной кислоты, большинство её солей бесцветно.

Из карбонатов наиболее обычных катионов растворимы только соли Na, K и  $\text{NH}_4$ . В результате значительного гидролиза их растворы имеют щелочную реакцию. Карбонаты натрия и калия плавятся без разложения, а большинство остальных карбонатов при прокаливании разлагаются на углекислый газ и оксид соответствующего металла. Под действием сильных кислот все карбонаты легко разлагаются с образованием соли сильной кислоты, воды и углекислого газа. Наиболее практически важны карбонат натрия (сода), карбонат калия (поташ) и карбонат кальция (мел, мрамор, известняк).

В противоположность большинству карбонатов, все бикарбонаты в воде растворимы. Наиболее важной кислой солью угольной кислоты является гидрокарбонат натрия (“двууглекислая” или “питьевая” сода). Гидролиз её при обычных условиях незначителен (реакция раствора на лакмус почти нейтральна). При нагревании он заметно увеличивается, а около  $60^\circ\text{C}$  углекислый газ начинает частично выделяться из раствора.

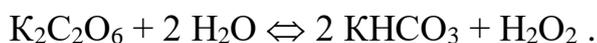
Содержащийся в карбонатах ион  $\text{CO}_3^{2-}$  имеет структуру равностороннего треугольника с атомом C в центре ( $d(\text{CO}) = 129$  пм). В ионе  $\text{HCO}_3^-$  для двух атомов кислорода  $d(\text{CO}) = 126$  пм (с углом  $125^\circ$  между ними), тогда как для третьего  $d(\text{CO}) = 135$  пм.

Одно из важных применений  $\text{NaHCO}_3$  связано с изготовлением огнетушителей. Пламя может быть потушено одним из следующих способов (или их комбинированием): 1) удалением горючего материала, 2) прекращением доступа кислорода и 3) охлаждением горящего вещества ниже его температуры воспламенения. Огнетушители с  $\text{NaHCO}_3$  работают по второму и отчасти третьему способам. Баллон заполнен крепким раствором  $\text{NaHCO}_3$  (с примесью веществ,

способствующих образованию пены). В верхней части баллона имеется стеклянная ампула, содержащая серную кислоту. Для приведения огнетушителя в действие его переворачивают вверх дном и разбивают ампулу помещённым в крышке ударником. Кислота вступает в соприкосновение с раствором  $\text{NaHCO}_3$ , причём тотчас образуется большое количество углекислого газа. Насыщенная им жидкость вытекает сильной струёй и покрывает горящее место густой пеной. Последняя охлаждает его (за счёт испарения воды), главным же образом изолирует от кислорода воздуха, благодаря чему прекращается горение.

Иногда для тушения огня пользуются небольшими баллонами с жидким  $\text{CO}_2$ . При испарении последнего горящее вещество одновременно охлаждается (за счёт испарения  $\text{CO}_2$ ) и изолируется от кислорода воздуха слоем углекислого газа. Главное преимущество огнетушителей этого типа заключается в том, что  $\text{CO}_2$  испаряется без остатка, и предметы окружающие место горения не портятся.

Перексидные соединения углерода производятся от неизвестных в свободном состоянии надугольной и мононадугольной кислот:  $\text{HOOC-O-O-COON}$  и  $\text{HOOC-O-O-H}$ . Соли надугольной кислоты (надуглекислые, или перкарбонаты) известны для Na, K и Rb. Они образуются в результате анодного окисления концентрированных растворов карбонатов при низких температурах (по схеме:  $2\text{CO}_3'' - 2e^- = \text{C}_2\text{O}_6''$ ) и представляют собой бесцветные (или бледно-синеватые) кристаллические вещества, чрезвычайно гигроскопичные, но в сухом состоянии устойчивые. При нагревании эти соли переходят в карбонаты с выделением углекислого газа и кислорода, при растворении подвергаются гидролизу:



При действии на них кислот выделяющаяся  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$  тотчас распадается на  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

## УГАРНЫЙ ГАЗ.

Монооксид углерода образуется при сгорании углерода в недостатке кислорода. Чаще всего он получается в результате взаимодействия углекислого газа с раскалённым углём:



Реакция эта обратима, причём равновесие её ниже  $400^\circ\text{C}$  практически нацело смещено влево, а выше  $1000^\circ\text{C}$  — вправо (рис. 7). Однако с заметной скоростью оно устанавливается лишь при высоких температурах. Поэтому в обычных условиях CO вполне устойчив.

Содержание CO<sub>2</sub>,  
объёмн. %

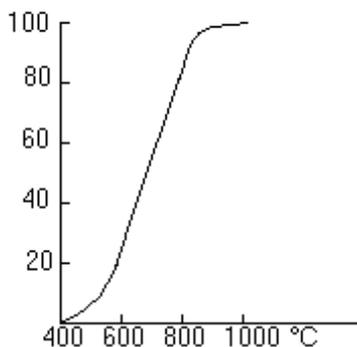


Рис. 7. Равновесие  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ .

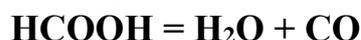
Молекула CO характеризуется  $d(\text{CO}) = 113$  пм, энергия его диссоциации 1070 кДж/моль, что больше, чем у других двухатомных молекул. Рассмотрим электронное строение CO, где атомы связаны между собой двойной ковалентной связью и одной донорно-акцепторной, причём кислород является донором, а углерод акцептором.

Моноксид углерода (т. пл.  $-205$  °C, т. кип.  $-191$  °C) входит в состав атмосферы (10-5 объёмн. %). В среднем 0,5% CO содержит табачный дым и 3% — выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания. Образование CO из элементов идёт по уравнению:



Критическая температура CO  $-140$ °C, критическое давление 35 атм. Растворимость CO в воде около 1:40 по объёму.

Небольшие количества CO удобно получать разложением муравьиной кислоты:

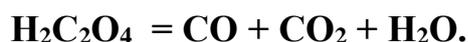


Реакция эта легко протекает при взаимодействии HCOOH с горячей крепкой серной кислотой. Практически это получение осуществляют либо действием конц. серной кислоты на жидкую HCOOH (при нагревании), либо пропусканием паров последней над гемипентаоксидом фосфора. Взаимодействие HCOOH с хлорсульфоновой кислотой по схеме:



идёт уже при обычных температурах.

Удобным методом лабораторного получения CO могут служить нагревание с конц. серной кислотой щавелевой кислоты или железосинеродистого калия. В первом случае реакция протекает по схеме:



Наряду с CO выделяется и углекислый газ, который может быть задержан пропусканием газовой смеси сквозь раствор гидроксида бария. Во втором случае единственным газообразным продуктом является оксид углерода:



Монооксид углерода представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ, малорастворимый в воде и химически с ней не взаимодействующий. Не реагирует СО также со щелочами и кислотами. Он чрезвычайно ядовит.

Первыми признаками острого отравления СО являются головная боль и головокружение, в дальнейшем наступает потеря сознания. Предельно допустимая концентрация СО в воздухе промышленных предприятий считается 0,02 мг/л. Основным противоядием при отравлении СО служит свежий воздух. Полезно также кратковременное вдыхание паров нашатырного спирта.

Опытами на молодых крысах было установлено, что содержание в воздухе 0,02% СО замедляет их рост и снижает активность по сравнению с контрольными экземплярами. Особенно интересным оказалось следующее наблюдение: животным обеих партий предоставлялись на выбор вода, раствор глюкозы и раствор спирта. Крысы, живущие в обычном воздухе, предпочитали воду, а живущие в атмосфере СО — раствор спирта.

Чрезвычайная ядовитость СО, отсутствие у него цвета и запаха, а также очень слабое поглощение его активированным углём обычного противогаса делают этот газ особенно опасным. Вопрос защиты от него был разрешён изготовлением специальных противогасов, коробка которых заполнялась смесью различных оксидов (в основном  $MnO_2$  и  $CuO$ ). Действие этой смеси (“гопкалита”) сводится к каталитическому ускорению реакции окисления СО до  $CO_2$  кислородом воздуха. На практике гопкалитовые противогасы очень неудобны, так как заставляют дышать нагретым (в результате реакции окисления) воздухом.

С химической стороны монооксид углерода характеризуется главным образом склонностью к реакциям присоединения и своими восстановительными свойствами. Однако обе эти тенденции обычно проявляются лишь при повышенных температурах. В этих условиях СО соединяется с кислородом, хлором, серой, некоторыми металлами и т. д. Вместе с тем оксид углерода при нагревании восстанавливает до металлов многие оксиды, что весьма важно для металлургии.

Наряду с нагреванием повышение химической активности СО часто вызывается его растворением. Так, в растворе он способен восстанавливать соли Au, Pt и некоторых других элементов до свободных металлов уже при обычных температурах.

При повышенных температурах и высоких давлениях имеет место взаимодействие СО с водой и едкими щелочами: в первом случае образуется  $HCOOH$ , а во втором — муравьинокислый натрий. Последняя реакция протекает при 120 °С, давлении 5 атм и находит техническое использование.

Легко идущее в растворе восстановление хлористого палладия по суммарной схеме:



служит наиболее часто применяемой реакцией открытия монооксида углерода в смеси газов. Уже очень небольшие количества СО легко обнаруживаются по лёгкому окрашиванию раствора вследствие выделения мелко раздробленного металлического палладия. Количественное определение СО основывается на реакции:



Окисление СО в растворе часто идёт с заметной скоростью лишь в присутствии катализатора. При подборе последнего основную роль играет природа окислителя. Так,  $\text{KMnO}_4$  быстрее всего окисляет СО в присутствии мелко раздробленного серебра,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — в присутствии солей ртути,  $\text{KClO}_3$  — в присутствии  $\text{OsO}_4$ . В общем, по своим восстановительным свойствам СО похож на молекулярный водород, причём активность его при обычных условиях выше, чем у последнего. Интересно, что существуют бактерии, способные за счёт окисления СО получать необходимую им для жизни энергию.

Сравнительную активность СО и  $\text{H}_2$  как восстановителей можно оценить путём изучения обратимой реакции:



равновесное состояние которой при высоких температурах устанавливается довольно быстро (особенно в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). При  $830^\circ\text{C}$  в равновесной смеси находятся равные количества СО и  $\text{H}_2$ , т. е. сродство обоих газов к кислороду одинаково. Ниже  $830^\circ\text{C}$  более сильным восстановителем является СО, выше —  $\text{H}_2$ .

Связывание одного из продуктов рассмотренной выше реакции в соответствии с законом действия масс смещает её равновесие. Поэтому, пропуская смесь монооксида углерода и водяного пара над оксидом кальция, можно получить водород по схеме:



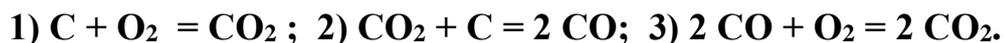
Реакция эта идёт уже при  $500^\circ\text{C}$ .

На воздухе СО загорается около  $700^\circ\text{C}$  и сгорает синим пламенем до  $\text{СО}_2$ :



Сопровождающее эту реакцию значительное выделение тепла делает монооксид углерода ценным газообразным топливом. Однако наиболее широкое применение он находит как исходный продукт для синтеза различных органических веществ.

Сгорание толстых слоёв угля в печах идёт в три стадии:



При преждевременном закрытии трубы в печи создаётся недостаток кислорода, что может вызвать распространение СО по отапливаемому помещению и привести к отравлениям (угар). Следует отметить, что запах “угарного газа” обусловлен не СО, а примесями некоторых органических веществ.

Пламя СО может иметь температуру до 2100 °С. Реакция горения СО интересна тем, что при нагревании до 700–1000 °С она идёт с заметной скоростью только в присутствии следов водяного пара или других содержащих водород газов (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S и т. п.). Обусловлено это цепным характером рассматриваемой реакции, протекающей при посредстве промежуточного образования радикалов ОН по схемам:  $H + O_2 = HO + O$ , затем  $O + CO = CO_2$ ,  $HO + CO = CO_2 + H$  и т. д.

При очень высоких температурах реакция горения СО становится заметно обратимой. Содержание СО<sub>2</sub> в равновесной смеси (под давлением 1 атм) выше 4000 °С может быть лишь ничтожно малым. Сама молекула СО настолько термически устойчива, что не разлагается даже при 6000 °С. Молекулы СО были обнаружены в межзвёздной среде.

Большие количества СО могут быть получены путём неполного сжигания каменного угля в специальных печах — газогенераторах. Обычный (“воздушный”) генераторный газ содержит в среднем (объёмн. %): СО–25, N<sub>2</sub>–70, СО<sub>2</sub>–4 и небольшие примеси других газов. При сжигании он даёт 3300–4200 кДж на м<sup>3</sup>. Замена обычного воздуха на кислород ведёт к значительному повышению содержания СО (и увеличению теплотворной способности газа).

Ещё больше СО содержит водяной газ, состоящий (в идеальной случае) из смеси равных объёмов СО и Н<sub>2</sub> и дающий при сгорании 11700 кДж/м<sup>3</sup>. Газ этот получают продувкой водяного пара сквозь слой раскалённого угля, причём около 1000 °С имеет место взаимодействие по уравнению:



Реакция образования водяного газа идёт с поглощением тепла, уголь постепенно охлаждается и для поддержания его в раскалённом состоянии приходится пропускание водяного пара чередовать с пропуском в газогенератор воздуха (или кислорода). В связи с этим водяной газ содержит приблизительно СО–44, Н<sub>2</sub>–45, СО<sub>2</sub>–5 и N<sub>2</sub>–6%. Он широко используется для синтезов различных органических соединений.

Часто получают смешанный газ. Процесс его получения сводится к одновременному продуванию сквозь слой раскалённого угля воздуха и паров воды, т.е. комбинированию обоих описанных выше методов. Поэтому состав смешанного газа является промежуточным между генераторным и водяным. В среднем он содержит: СО–30, Н<sub>2</sub>–15, СО<sub>2</sub>–5 и N<sub>2</sub>–50%. Кубический метр его даёт при сжигании около 5400 кДж.

Перечисленные выше газы используются в качестве топлива и исходного сырья химической промышленности. Они важны, например, как один из источников получения азотно-водородной смеси для синтеза аммиака. При пропуске их

совместно с водяным паром над нагретым до 500 °С катализатором (главным образом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) происходит взаимодействие по обратимой реакции:



равновесие которой сильно смещено вправо. Образовавшийся углекислый газ удаляют затем промыванием водой (под давлением), а остаток СО — аммиачным раствором солей меди. В результате остаются почти чистый азот и водород. Соответственно регулируя относительные количества генераторного и водяного газов, можно получать N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в требуемом объёмном соотношении. Перед подачей в колонну синтеза газовую смесь подвергают сушке и очистке от отравляющих катализатор примесей.

При действии СО на металлический К при 80 °С образуется бесцветное кристаллическое очень взрывчатое соединение состава K<sub>6</sub>C<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Вещество это с отщеплением калия легко переходит в оксид углерода C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (“трихинон”), который можно рассматривать как продукт полимеризации СО. Строение его отвечает шестичленному циклу, образованному атомами углерода, каждый из которых соединён двойной связью с атомами кислорода.

#### СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА И ЦИАНИДЫ.

Реакция соединения углерода с азотом сильно эндотермична и частично протекает только при очень высоких температурах. Из простейших азотистых производных углерода наиболее важен цианистый водород (HCN). Он может быть получен из СО и аммиака по реакции:



в присутствии ThO<sub>2</sub> (как катализатора), достаточно быстро идущей уже около 500 °С. Цианистый водород представляет собой очень летучую бесцветную жидкость со слабым своеобразным запахом и вкусом (горького миндаля).

С водой HCN смешивается в любых соотношениях, образуя цианистоводородную (синильную) кислоту. Её кислотные свойства выражены крайне слабо, и поэтому она легко выделяется из своих солей (цианидов) действием более сильных кислот.

Синильная кислота применяется главным образом для синтезов органических веществ, а её соли (NaCN, KCN) – при добыче золота. Синильная кислота и её соли чрезвычайно ядовиты. Подобно самому иону CN<sup>-</sup>, большинство цианидов бесцветно. Производные наиболее активных металлов хорошо растворимы в воде, а менее активных, как правило, малорастворимы.

Цианистый водород может быть получен при 900 °С по уравнению:

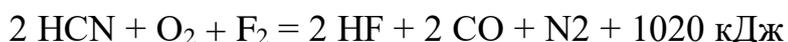


путём пропускания газовой смеси сквозь контактный аппарат с платиновыми сетками. Для лабораторного получения чистой водной HCN (т. пл.  $-13$ , т. кип.  $+26$  °C) лучше всего воспользоваться нагреванием растёртой в порошок смеси сухих KCN и KHS. Молекулы цианистого водорода обнаружены в межзвёздной среде.

Обычная синильная кислота содержит смесь молекул  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  (нормальная форма) и  $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$  (изоформа). Обе формы способны легко переходить друг в друга (путём перескока протона). Поэтому они находятся между собой в динамическом равновесии, положение которого зависит от температуры. При обычных условиях синильная кислота находится почти исключительно (примерно на 99,5%) в виде нормальной формы, а при нагревании равновесие несколько смещается в пользу изоформы. Последняя не была выделена, но имеются указания на ее вероятное образование в некоторых реакциях (например, взаимодействие сухих AgCN и HCl). Органические производные—нитрилы (RCN) и изонитрилы (RNC) — известны для обеих форм синильной кислоты.

Наличие у веществ двух (или более) различных по атомной структуре форм, находящихся в динамическом равновесии друг с другом, говорит о таутомерии данного вещества, а сами формы являются таутомерными его модификациями. В настоящее время установлено, что таутомерия представляет собой довольно распространённое явление. Особенно это относится к таким соединениям у которых в основе таутомерии лежит миграция протона (т.е. внутримолекулярное перемещение водородного ядра от одного атома к другому). Такая миграция обычно сопровождается изменением электронной структуры молекулы.

Молекула HCN линейна. В твёрдом и жидком состоянии цианистый водород ассоциирован за счёт образования водородных связей по схеме  $\cdots\text{HCN}\cdots\text{HCN}\cdots$ . Частично такая ассоциация сохраняется в парах. При поджигании на воздухе они сгорают фиолетовым пламенем с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  (пределы воспламеняемости 6–40% HCN). Сжиганием цианистого водорода в смеси кислорода со фтором по уравнению



может быть достигнута температура пламени около 3700 °C.

Токсическое действие синильной кислоты (и цианидов) вызывается, скорее всего, изоформой (HNC) и сводится в основном к параличу дыхания. В организме синильная кислота довольно легко разрушается с образованием безвредных продуктов, поэтому при несмертельных её дозах после периода острого отравления быстро наступает полное выздоровление.

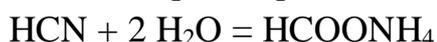
Средством первой помощи при желудочных отравлениях HCN и её солями служит возможно более быстрое возбуждение рвоты (щекотанием нёба или рвотными, например мыльной водой) и приём внутрь 1%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

При отравлении парами HCN полезно вдыхание аммиака. В случае обморока пострадавшего применяется искусственное дыхание. Предельно допустимой концентрацией HCN в воздухе промышленных предприятий считается  $3 \cdot 10^{-4}$  мг/л. Хорошим показателем наличия цианистого водорода в воздухе является табачный дым, который в присутствии HCN становится очень горьким. Отравление HCN возможно и через кожу (даже неповреждённую).

Не будучи хорошим растворителем для большинства солей, жидкая синильная кислота сильно ионизирует их растворимую часть. Это связано с её высокой диэлектрической проницаемостью (158 при 0 °С и 107 при 25 °С). Собственная электрическая диссоциация HCN очень невелика:  $[H^+][CN^-] = 2 \cdot 10^{-19}$ . Растворённые в ней HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и HNO<sub>3</sub> ведут себя как слабые электролиты. Это показывает, что тенденция к присоединению протона для молекулы HCN не характерна. Однако выступать в качестве донора она все же может. Так, с VCl<sub>4</sub> образуется чёрный твёрдый комплекс (HCN)<sub>2</sub>VCl<sub>4</sub>, начинающий разлагаться лишь выше 40 °С.

Кислотные свойства HCN в водном растворе характеризуются значением  $K = 6 \cdot 10^{-10}$ . Как в безводном состоянии, так и в растворе синильная кислота устойчива лишь при одновременном наличии небольших количеств минеральных кислот (или некоторых солей, например CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), которые являются её стабилизаторами. Хранение HCN без них (а тем более в присутствии следов щелочей) постепенно ведёт к образованию темноокрашенных твёрдых продуктов полимеризации. Процесс этот иногда (при невыясненных ещё условиях) настолько ускоряется, что происходят даже взрывы синильной кислоты.

В водных растворах имеет место также гидролиз по схеме:



с образованием формиата аммония. Обратное, нагреванием этой соли с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может быть получен цианистый водород. При хранении водных растворов цианидов последние медленно разлагаются по уравнениям:



С гипохлоритом идёт реакция по уравнению:



В индивидуальном состоянии из полимеров HCN известны белые кристаллические (HCN)<sub>3</sub> (т. пл. 86 °С) и (HCN)<sub>4</sub> (т. пл. 284 °С). Тример (симметричный триазин) имеет структуру плоского шестичленного кольца из поочередно расположенных атомов N и радикалов CH [d(CH) = 109, d(CN) = 132 пм, ∠NCN = 127°, ∠CNC = 113°]. Он малоустойчив и легко гидролизуется до HCOONH<sub>4</sub>. Тетрамер имеет строение NH<sub>2</sub>(CN)C=C(CN)NH<sub>2</sub>.

Для иона  $\text{CN}^-$  чрезвычайно характерно вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений. Общим методом получения комплексных цианидов является действие избытка  $\text{KCN}$  на соли соответствующих металлов. Первоначально выпадающие при этом осадки простых цианидов растворяются затем в избытке осадителя вследствие образования растворимых комплексных цианидов. Реакции идут, например, по схемам:



Большинство комплексных цианидов хорошо кристаллизуется из растворов. Устойчивость их сильно зависит от природы комплексообразователя и, как правило, велика.

Основным техническим методом получения цианидов является сплавленное цианамид кальция с углём и содой (или поваренной солью). При  $800^\circ\text{C}$  реакция идёт по уравнению:



Так как  $\text{CaCO}_3$  практически нерастворим, цианистый натрий может быть извлечён из сплава водой. Чистый  $\text{NaCN}$  представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, в отсутствие воздуха плавящееся без разложения при  $564^\circ\text{C}$  и легко растворимое в воде. При  $1000^\circ\text{C}$  пар натрийцианида содержит примерно равное число молекул  $\text{NaCN}$  и  $(\text{NaCN})_2$ .

При прокаливании смеси поташа и угля в струе аммиака образуется цианистый калий:



Соль эта в отсутствие воздуха плавится при  $635^\circ\text{C}$  и при более высоких температурах испаряется без разложения. В воде она легко растворима.

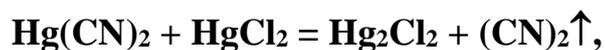
Содержащийся в цианидах ион  $\text{CN}^-$  имеет (при свободном вращении) эффективный радиус 192 пм. Из малорастворимых цианидов наиболее важен белый  $\text{AgCN}$  ( $\text{PP} = 7 \cdot 10^{-15}$ ). Для металлов подгрупп  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{V}$  простые цианиды нехарактерны, а их комплексные цианиды довольно многочисленны. Типичной особенностью иона  $\text{CN}^-$  при его вхождении во внутреннюю сферу является резкое повышение устойчивости не характерных для элемента-комплексообразователя (в его обычных соединениях) низших степеней окисления.

При нагревании цианистого серебра до  $350^\circ\text{C}$  по реакции:



выделяется дициан ( $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ). Он представляет собой бесцветный ядовитый газ со слабым своеобразным запахом. По ряду химических свойств дициан очень похож на галогены, причём роль атома галогена играет одновалентный радикал  $\text{CN}$ .

Удобный метод получения дициана основан на реакции:



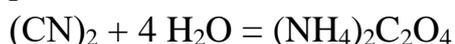
которая идёт уже при слабом нагревании смеси сухих солей. Другим удобным методом его получения является проводимая в растворе реакция по уравнению:



Следы дициана (т. пл.  $-28$ , т. кип.  $-21$  °С) всегда содержатся в табачном дыме. Образование его из элементов связано с поглощением тепла (309 кДж) и частично происходит при горении электрической дуги в атмосфере азота.

Молекула дициана линейна ( $d(\text{CC}) = 139$ ,  $d(\text{CN}) = 116$  пм). Связь С–С характеризуется энергией 552 кДж/моль. В жидком состоянии дициан ассоциирован и является плохим растворителем для большинства веществ. Будучи подождён на воздухе, он с большим выделением тепла (1087 кДж/моль) сгорает пурпурным пламенем до  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . Сжиганием дициана в кислороде может быть получено пламя с температурой до 4500, а в атмосфере озона — даже до 5000 °С.

В воде дициан хорошо растворим (приблизительно 4:1 по объёму) и постепенно разлагается ею в основном по схеме:



с образованием оксалата аммония. Нагреванием последнего в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$  может служить методом получения дициана.

При длительном хранении дициана, действии на него ультрафиолетовых лучей при нагревании выше 500 °С он превращается в твёрдый тёмноокрашенный полимер (“парациан”), который всегда образуется при получении дициана термическим разложением цианидов. Парациан нерастворим в воде, спирте или жидком циане, но растворяется в холодной концентрированной серной кислоте, причём разбавление такого раствора водой сопровождается осаждением парациана. Нагревание его до 860 °С в токе азота ведёт к образованию дициана, а нагревание в токе водорода —  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$  и свободного углерода.

#### ГАЛОГЕНИДЫ УГЛЕРОДА.

Простейшие галогениды углерода отвечают формуле  $\text{CГ}_4$ . Взаимодействие элементов может быть получено только фтористое производное, а остальные получают косвенным путём.

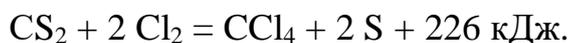
Наиболее практически важен четырёххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ). Он представляет собой тяжёлую бесцветную жидкость со слабым характерным запахом. С химической стороны он характеризуется главным образом своей инертностью. Так, при обычных условиях  $\text{CCl}_4$  не вступает во взаимодействие ни с кислотами, ни со щелочами.

Четырёххлористый углерод прекрасно растворяет жиры, масла, смолы, многие краски и т. п. и может поэтому служить хорошим средством для вывода пятен. Так как он не горюч, при работе с ним устраняется пожарная опасность, что даёт  $\text{CCl}_4$

значительное преимущество перед более дешёвым растворителем перечисленных выше веществ — сероуглеродом.

Теплоты образования из элементов газообразных галогенидов  $СГ_4$  очень сильно зависят от природы галогена (кДж/моль): 932 (F), 134 (Cl), -84 (Br), -305 (I). Два последних соединения являются эндотермическими.

$ССl_4$  (т. пл. -23, т. кип. 77 °С) получают действием хлора на  $СS_2$ . При нагревании до 60 °С в присутствии катализатора (например, FeS) реакция идёт по уравнению:



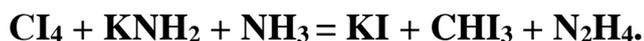
Несмотря на химическую инертность четырёххлористого углерода, некоторые металлы (например Al, Fe) заметно разъедаются им. В их присутствии  $ССl_4$  уже при обычных температурах постепенно разлагается водой по схеме:



Его собственная растворимость в воде очень мала ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л). На негорючести и тяжести паров четырёххлористого углерода основано его применение в некоторых системах огнетушителей. Он ядовит и предельно допустимым содержанием его паров в воздухе промышленных предприятий считается 0,02 мг/л. Ежегодная мировая выработка  $ССl_4$  составляет около 200 тыс. т.

Аналогичные четырёххлористому углероду производные других галогенов обычно получают обменным разложением  $ССl_4$  при нагревании соответственно с  $AgF$ ,  $AlBr_3$  или  $AlI_3$ . Четырёхфтористый углерод может быть получен также непосредственным взаимодействием углерода со фтором, энергично протекающим уже при обычных условиях (тогда как кусковой графит устойчив по отношению ко фтору почти до 400 °С). Молекулы галогенидов  $СГ_4$  представляют собой правильные тетраэдры с расстоянием С-Г, равным: 132 (CF), 177 (CCl), 194 (CBr), 215 пм (CI).

Четырёхфтористый углерод газообразен (т. пл. -184, т. кип. -128 °С), а  $СBr_4$  (т. пл. 90, т. кип. 187 °С) и  $СI_4$  (т. пл. 171 °С с разложением на 2 I<sub>2</sub> и  $С2I_4$ ) представляют собой твёрдые вещества. В противоположность остальным галогенидам  $СГ_4$ , которые бесцветны,  $СI_4$  имеет тёмно-красную окраску. Он может быть возогнан в вакууме (ниже 100 °С), с жидким аммиаком образует нестойкий жёлтый аммиакат  $СI_4 \cdot 2NH_3$ , а в присутствии амида калия реагирует по схеме:



По химическим свойствам все рассматриваемые галогениды в общем похожи на  $ССl_4$ , а устойчивость их уменьшается по ряду F-Cl-Br-I. Выше -170 °С жидкий  $CF_4$  в любых соотношениях смешивается с жидким озоном (и может быть использован для его разбавления).

## МЕТАН.

В обычных условиях непосредственное взаимодействие углерода (аморфного) и водорода с образованием метана (CH<sub>4</sub>) по реакции



практически не происходит. При нагревании и в присутствии катализатора (мелкораздробленный Ni) устанавливается равновесие, положение которого сильно зависит от температуры (рис. 8). Помимо этого синтетического пути, метан может быть получен рядом других методов из более сложных соединений углерода. В природе он постоянно образуется при разложении органических веществ без доступа воздуха (например, в болотах). Он часто содержится в природных газах и обычно входит в состав искусственно получаемого светильного газа.

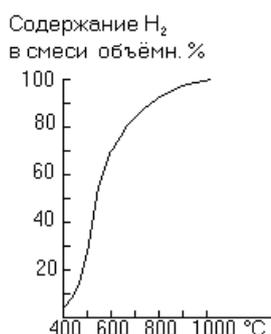


Рис. 8. Равновесие синтеза метана.

Метан является простейшим представителем многочисленных соединений углерода с водородом, называемых углеводородами и изучаемых в органической химии. Сам он представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ, малорастворимый в воде. С химической стороны метан характеризуется своей большой инертностью, на него не действуют ни щёлочи, ни кислоты. С кислородом он в обычных условиях не реагирует, но при поджигании сгорает по реакции:



Горение метана сопровождается очень большим выделением тепла (803 кДж/моль).

Метан является основой атмосфер тяжёлых планет (Юпитера, Сатурна). Следы его (1,4 · 10<sup>-4</sup> объёмн. %) всегда содержатся в земной атмосфере. Интересно, что повышение содержания метана привлекает комаров.

Большие количества метана (часто свыше 90%) содержат многие скопившиеся в подземных пустотах природные газы. Такие газы являются очень хорошим топливом, 1 м<sup>3</sup> которого даёт при сгорании 33–38 тыс. кДж. Вместе с тем они служат основным сырьём для промышленного получения водорода. Обычно применяемый при этом метод основывается на неполном окислении метана по уравнению:



Получаемый газ подвергается затем вторичной обработке водяным паром.

На территории СНГ известны многочисленные месторождения богатых метаном природных газов (Саратов, Ставрополь, Бухара и др.). Благодаря высокой калорийности и удобству транспортировки (по трубопроводам), такой газ с каждым годом занимает всё более важное место в общем топливном балансе страны.

Горение смеси метана (и других горючих газов) с воздухом идёт только в том случае, если процентный состав смеси не выходит из некоторых определённых границ. Так, пределы воспламеняемости (в процентах горючего газа по объёму) составляют 5–15 для метана, 12–74 для СО и 4–75 для Н<sub>2</sub>. Данные эти относятся к обычному давлению и являются ориентировочными, так как помимо давления пределы воспламеняемости зависят и от других условий.

При местном нагревании смеси, имеющей подходящий для воспламенения состав, горение почти мгновенно распространяется по всему её объёму и происходит взрыв. В качестве горючего материала подобных взрывчатых смесей с воздухом способны фигурировать не только газы или пары, но и пыль различных горючих веществ (угля, муки, сахара и т. п.). Этим могут быть обусловлены происходящие иногда взрывы на элеваторах, сахарных заводах и т. п.

Чтобы поджечь газовую смесь, необходимо хотя бы в одном месте нагреть её до некоторой минимальной температуры, которая носит название температуры воспламенения. Последняя зависит не только от природы реагирующих газов, процентного состава смеси и давления, но и от способа зажигания и некоторых других условий. Поэтому она не является постоянной величиной, а колеблется в некоторых пределах. Так, смесь метана с воздухом воспламеняется под обычным давлением при 650–750, СО — при 610–660, водорода — при 510–590 °С.

#### КАРБИДЫ.

С металлами углерод вступает во взаимодействие лишь при высоких температурах. Из образующихся соединений (называемых карбидами) наибольшее практическое значение имеет карбид кальция (CaC<sub>2</sub>). Весьма важны также производные W (W<sub>2</sub>C и WC).

Большинство карбидов удобнее получать прокаливанием с углём оксидов металлов. При высоких температурах происходит восстановление оксидов, причём металл соединяется с углеродом. Прокаливанием в электрической печи смеси угля с оксидом кальция получают и карбид кальция:



Технический продукт окрашен в серый цвет примесью свободного углерода. Чистый CaC<sub>2</sub> представляет собой бесцветные кристаллы, образованные ионами Ca<sup>2+</sup>

и  $C^{2-}$ . Получение каждой тонны карбида кальция требует затраты 3 тыс. кВт · ч. Его ежегодная мировая выработка составляет около 5 млн. т.

Карбиды представляют собой твёрдые, в чистом состоянии хорошо кристаллизующиеся вещества. Они нелетучи и не растворимы ни в одном из известных растворителей. В связи с этим истинные молекулярные веса карбидов неизвестны, и для них приходится довольствоваться простейшими формулами.

оследние в одних случаях соответствуют обычным валентностям углерода и соединяющегося с ним металла, в других — уже сами по себе указывают на сложность молекулярной структуры карбида. В этом отношении, а также и по ряду свойств (устойчивости большинства при нагревании и т. д.) карбиды очень похожи на нитриды.

По отношению к воде и разбавленным кислотам карбиды распадаются на две большие группы: разлагаемые этими веществами и не разлагаемые ими. Карбиды первой группы в зависимости от химической природы летучих продуктов их разложения можно в свою очередь подразделить на: а) ацетилениды; б) метаниды и в) дающие смесь различных продуктов.

Карбиды первого типа следует рассматривать как продукты замещения водорода ацетилена. Их образуют главным образом наиболее активные металлы. Общая формула карбидов этой подгруппы имеет вид  $M_2C_2$  для одновалентного металла,  $MC_2$  — для двухвалентного и  $M_2C_6$  — для трёхвалентного.

Подобным же образом карбиды второго типа следует рассматривать как продукты замещения на металл водородов метана. Известны они только для бериллия и алюминия, причём в обоих случаях простейшие формулы ( $Be_2C$  и  $Al_4C_3$ ) отвечают обычным валентностям элементов. При действии горячей воды или разбавленных кислот оба карбида разлагаются с выделением чистого метана, например, по схеме:



Примером карбидов третьего типа, дающих при разложении смесь различных продуктов, может служить  $Mn_3C$ , который реагирует с водой преимущественно по уравнению:



Одновременно образуются также и другие газообразные углеводороды.

Неразлагаемые разбавленными кислотами карбиды обычно очень устойчивы также по отношению к другим химическим воздействиям и нагреванию. Все они могут быть, однако, разрушены сплавлением со щелочами при доступе воздуха (например, по реакции:



С водой (даже со следами) карбид кальция энергично реагирует, образуя ацетилен ( $H-C \equiv C-H$ ) по уравнению:



Получаемый из технического  $\text{CaC}_2$  ацетилен имеет неприятный запах вследствие наличия в нём ряда примесей ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). В чистом виде он представляет собой бесцветный газ со слабым характерным запахом, довольно хорошо растворимый в воде.

Ацетилен служит исходным продуктом для синтеза очень многих сложных органических соединений. Эта область его использования и является самой обширной. Другое важное применение ацетилена основано на протекающей с большим выделением тепла реакции его сгорания:



Развивающейся при горении ацетилена (в смеси с кислородом) высокой температурой (около  $3000^\circ\text{C}$ ) пользуются для “автогенной” сварки и резки металлов. На воздухе ацетилен горит белым пламенем, сильно коптящим вследствие неполного сгорания углерода.

Как и в случае синильной кислоты, для ацетилена (т. возг.  $-84^\circ\text{C}$ , т. пл.  $-81^\circ\text{C}$  под давл.) возможна таутомерия с образованием двух форм:  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  (ацетилен) и  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$  (изоацетилен). При обычных условиях равновесие практически нацело смещено в сторону нормальной формы, а при нагревании несколько смещается, по-видимому, в сторону изоформы. Критическая температура ацетилена  $+35^\circ\text{C}$ .

Образование ацетилена из элементов идёт лишь выше  $2000^\circ\text{C}$  и сопровождается поглощением тепла ( $226 \text{ кДж/моль}$ ). Будучи сильно эндотермичным соединением, ацетилен способен разлагаться со взрывом. В газообразном состоянии такой распад при обычных условиях не происходит, но под повышенным давлением, и особенно в жидком или твёрдом состоянии, может произойти от самых ничтожных воздействий (сотрясения и т. п.). Растворимость ацетилена в воде (1:1 по объёму при обычных условиях) значительно меньше, чем в различных органических растворителях. Охлаждением насыщенного водного раствора может быть получен кристаллогидрат  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## УГЛЕРОД В ПРИРОДЕ.

История углерода в далёком прошлом нашей планеты ещё не ясна. Согласно разработанной в 1944 году О. Ю. Шмидтом и ныне почти общепринятой космогонической теории, Земля формировалась более 5 миллиардов лет тому назад не из раскалённой массы газов, как полагали ранее, а из пылевидных частиц холодного космического вещества. Относительно происхождения исходного гигантского облака такого вещества, его температуры и химического состава пока нет единого мнения.

Первоначально предполагалось, что облако космического вещества было захвачено Солнцем на части его пути вокруг центра Галактики (проходимого со скоростью 220 км/с за время около 200 млн. лет). Затем было выдвинуто предположение об этом облаке как остатке материала от формирования самого Солнца. Наконец, возможно (и даже наиболее вероятно) предположение о выбросе материала облака из недр уже сформировавшегося Солнца.

Пылевидные частицы мирового пространства находятся в условиях высокого вакуума. Вдали от звёзд они имеют равновесную температуру около  $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , но по мере приближения к источнику лучеиспускания эта температура повышается. Абсолютно чёрное тело (т.е. тело, полностью поглощающее все падающие на него лучи) на расстоянии Земли от Солнца было бы нагрето приблизительно до  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Средняя равновесная температура реальных пылинок должна лежать где-то между  $-270$  и  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Химический состав космического пылевого облака зависит и от его происхождения (включая время, прошедшее с момента возникновения), и от конечной равновесной температуры. Ни то, ни другое точно не установлено, поэтому намечать этот состав можно лишь предположительно. Скорее всего, он был близок к составу метеоритов. Несомненно, что исходное пылевидное облако содержало (в замороженном состоянии) также и гораздо более летучие вещества.

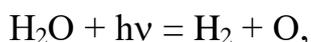
Стяжение отдельных частиц холодной космической пыли в компактную массу планеты сопровождалось повышением температуры. Дальнейшее разогревание уже сформировавшейся Земли последовало за счёт распада вошедших в её состав радиоактивных элементов. В результате внутренние слои нашей планеты нагревались по крайней мере до  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это сопровождалось интенсивной вулканической деятельностью, в результате которой недра Земли извергли колоссальные количества различных газов и паров (причём главная их масса приходилась на водяной пар). Затем, по мере уменьшения запасов радиоактивных элементов, наступило постепенное охлаждение Земли до её современного состояния.

Существуют две крайние точки зрения на максимально достигавшуюся в прошлом температуру земной поверхности. Согласно одной из них, температура эта превышала  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Выносимый тогда из земных недр водяной пар конденсировался лишь после достаточного охлаждения Земли. Согласно другой точке зрения, температура земной поверхности никогда не превышала  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этих условиях жидкая вода имела на поверхности нашей планеты с гораздо более далёких времён.

Независимо от признания “горячего” или “холодного” прошлого земной поверхности, основная масса её вод должна была в конечном счёте происходить из космического льда. Эта мысль была впервые высказана Аристотелем.

В обоих случаях основным веществом атмосферы над первичной земной поверхностью должен был быть водяной пар. Следующее за ним место среди извергаемых недрами Земли газов и паров занимал по количеству углекислый газ. Древняя атмосфера содержала углерод главным образом в виде углекислого газа.

Относительно состава первичной атмосферы Земли имеются две точки зрения. Согласно одной из них, древняя атмосфера слагалась в основном из водяного пара, углекислого газа и свободного азота, тогда как другие газы (СО, СН<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, Н<sub>2</sub>S и др.) содержались в качестве примесей. Согласно другой точке зрения, первичная атмосфера имела восстановительный характер: помимо водяного пара, она состояла главным образом из водорода, метана и аммиака. Под действием солнечного излучения водяной пар разлагался по схеме:



причём водород уходил в верхние слои атмосферы и постепенно терялся Землёй, тогда как кислород расходовался на окисление метана до СО и затем до СО<sub>2</sub>, а аммиака — до N<sub>2</sub>. Атмосфера, состоящая в основном из азота, углекислого газа и водяного пара, является вторичной.

Так как фотохимическое разложение водяного пара не прекращалось, в дальнейшем атмосфера начала обогащаться свободным кислородом. Однако до появления растительности такое обогащение шло весьма медленно.

Голая поверхность первичной земной коры не создавала благоприятных условий для возникновения на ней органической жизни. Не было этих условий и в водах первичного океана. Потребовалось много миллионов лет совместной работы различных природных факторов (деятельности вулканов, солнечных лучей, дождя, ветра и др.) для того, чтобы в результате разрушения (“выветривания”) горных пород поверхность земли покрывалась слоем почвы, а воды океана обогатились разнообразными солями. Видную роль в этом процессе разрушения горных пород играл углекислый газ, переводящий металлы первичных минералов в средние и затем в кислые углекислые соли, которые вымывались водой и постепенно накапливались в океане. На данном этапе истории Земли химические взаимодействия СО<sub>2</sub> шли, таким образом, исключительно по пути неорганических реакций разрушения первичных минералов земной коры.

Органическая жизнь возникла на Земле более трёх миллиардов лет тому назад, т.е. в период катархея. Мы пока ещё не знаем, как осуществлялся в природе скачкообразный переход от неорганизованной материи к более высокой форме её развития — простейшему живому веществу. Несомненно, однако, что ему предшествовал длительный “подготовительный” период. Условия, при которых происходили эти изменения, сильно отличались от современных. В частности,

температура земной поверхности была тогда значительно выше, а атмосфера если и содержала свободный кислород, то лишь в незначительных количествах.

Существует предположение, что главным исходным материалом для построения живого вещества служили углеводороды, возникшие за счёт взаимодействия воды с карбидами металлов. Такое взаимодействие становится возможным при разрывах твёрдой земной коры в процессе её геологического переформирования. Одновременно с углеводородами, за счёт разложения водой нитридов, мог выделяться аммиак, азот которого использовался затем при образовании белковых молекул.

Прямыми опытами было показано, что под действием ультрафиолетовых лучей (или электрических разрядов) на смеси водяного пара с метаном, аммиаком и водородом образуется ряд органических веществ, в том числе различных аминокислот. В отдельные эпохи, когда ещё не существовало защищающего Землю от “жёсткого” солнечного излучения озонового слоя, условия для протекания такого фотохимического синтеза были весьма благоприятны. Так как аминокислоты являются основой белковых тел, первичное возникновение жизни могло быть связано непосредственно с подобными процессами.

Интересны опыты по выяснению возможности возникновения первичного живого вещества под действием только высоких температур. Сначала метан пропускался сквозь раствор аммиака и затем сквозь нагретую до 1000 °С кварцевую трубку, заполненную различными минеральными веществами (кварцем, силикагелем, оксидом алюминия и др.). Полученный продукт содержал 18 аминокислот, имеющих в белках. Его наносили на нагретый до 170 °С кусок лавы и время от времени орошала дистиллированной водой (имитация дождя). Через несколько часов такого режима на поверхности лавы была обнаружена обширная микроструктура, состоящая из большого числа сферических частиц, образованных связавшимися в цепи аминокислотами.

Исходя из этих результатов можно думать, что первичные агрегаты аминокислот возникали на склонах вулканов. Затем они смывались дождями и уносились в океан, который представлял собой в те времена как бы очень разбавленный “бульон” из простейших соединений. Там эти агрегаты находили благоприятные условия для дальнейшего превращения в простейшее живое вещество. Обнаружение органических веществ (аминокислот и др.) в некоторых метеоритах указывает на принципиальную возможность зарождения жизни и вне Земли. Однако ни на одном из известных небесных тел не существовало условий (океана с его “бульоном”) для практической реализации такой возможности.

“Жизнь — это способ существования белковых тел, существенным моментом которого является постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой”

(Ф. Энгельс). Колыбелью жизни был океан. В нём первично формировались те простейшие комочки живой материи, дальнейшее развитие которых привело к возникновению всего многообразия органического мира.

Ещё миллиард лет тому назад в океане были широко распространены водоросли и имелись представители простейших животных (губки, членистоногие). Лишь впоследствии (около 500 миллионов лет тому назад) жизнь частично перешла и на сушу, где тёплая, влажная, богатая углекислым газом и бедная кислородом атмосфера особенно благоприятствовала развитию растительных форм. В результате 400 миллионов лет тому назад, когда представители животного мира на суше ещё почти отсутствовали, она уже была покрыта богатой растительностью.

Сильное развитие растительности и в океане, и на суше привело к изменению химического состава атмосферы. Постоянно извлекая из неё необходимый им для построения тканей углекислый газ, растения возвращали обратно кислород. Кроме того, значительные количества углекислого газа продолжали тратиться на разрушение горных пород, поэтому содержание его в атмосфере постепенно уменьшалось, в связи с чем развитие на Земле растительности, достигшее своего максимума около 300 миллионов лет тому назад, пошло затем несколько на убыль.

Сильно эндотермический (порядка 468 кДж на моль  $\text{CO}_2$ ) процесс усвоения углекислого газа растениями с образованием углеводов может быть суммарно выражен общей схемой



и осуществляется за счёт энергии солнечных лучей (110 000 млрд. кДж/с для всей земной поверхности). Значение света для развития зелёных растений было известно уже Аристотелю: “Те части растений в которых влажное не смешивается с солнечными лучами, остаются белыми”, — писал он. К. А. Тимирязев (1843–1920) установил, что процесс фотосинтеза протекает под воздействием содержащегося в зелёных частях растений сложного органического вещества — хлорофилла. Коэффициент использования энергии солнечного света при фотосинтезе невелик (в среднем порядка 2%).

Зелёные растения ежегодно усваивают около 550 млрд. т. углекислого газа и выделяют около 400 млрд. т. кислорода. При этом образуется около 380 млрд. т. биомассы. По другим оценкам, ежегодная общая продукция фотосинтеза составляет 85 млрд. т. органического вещества, что соответствует усвоению лишь 150 млрд. т. углекислого газа и выделению 110 млрд. т. кислорода. Соотношение растительной и животной биомасс на всём земном шаре оценивается как 2200:1.

Имея в виду, что после отмирания растительных организмов останки их подвергаются тлению, при котором углерод возвращается атмосфере в виде  $\text{CO}_2$ , в конечном счёте в атмосфере должно было бы установиться определённое

равновесное распределение углерода между растительным покровом и атмосферой. Однако этому мешали мощные сдвиги земной коры, зачастую погребавшие под слоями горных пород громадные растительные массивы. Подвергаясь на протяжении миллионов лет разложению под давлением и без доступа кислорода, эти растительные останки переходили во всё более богатые углеродом соединения с образованием в конечном счёте различных ископаемых углей, являющихся ценным наследством, дошедшим до нас от минувших геологических эпох. Содержащийся в них углерод уже не возвращался атмосфере и таким образом выводился из круговорота.

Основными составными частями древесины (не только деревьев, но и трав, мхов и т. п.) является клетчатка  $[(C_6H_{10}O_5)_x]$  и лигнин — органическое вещество ещё не установленного строения, более богатое углеродом, чем клетчатка. При разложении отмерших растительных организмов без доступа воздуха (на дне болот, под слоями горных пород) из них выделяются летучие продукты распада, а остаток постепенно обогащается углеродом. Это соответствующим образом сказывается на химическом составе и теплотворной способности продукта разложения, который, в зависимости от его особенностей, называют торфом, бурым углем, каменным углем или антрацитом.

Торф является сравнительно молодым продуктом и сохраняет структуру тех растительных волокон (чаще всего мхов), из которых он образовался. Хотя возраст бурого угля исчисляется уже миллионами лет, на нём легко заметить структуру исходных древесных пород. На более старых каменных углях распознать эту структуру можно лишь в исключительных случаях. Наконец, образовавшиеся из растительности ещё более древних эпох антрациты представляют собой серо-черную плотную массу, на которой какие-либо следы растительной структуры уже совершенно незаметны. Переходной формой от антрацита к графиту является шунгит.

Ископаемые угли представляют собой один из важнейших видов промышленного и бытового топлива. Значительные его количества расходуются для выработки необходимого металлургии кокса. Последний получают сильным нагреванием каменного угля без доступа воздуха. В результате из угля выделяются различные летучие продукты, а в печах остаётся серо-чёрная спёкшаяся масса кокса, выход которого составляет 60–70% от массы взятого угля. Ввиду предварительного удаления летучих веществ кокс сгорает почти без пламени, что делает его особенно пригодным для выплавки металлов из руд. Теплотворная способность кокса равна приблизительно 33500 кДж/кг.

Важными побочными продуктами коксования являются каменноугольная смола (служащая исходным продуктом для получения ряда органических веществ), аммиак

и коксовый газ. В состав последнего входит (по объёму) приблизительно 60%  $H_2$ , 25 —  $CH_4$ , 2 — других углеводородов, 5 —  $CO$ , 2 —  $CO_2$  и 5–6%  $N_2$ . Благодаря большому содержанию  $H_2$  коксовый газ является хорошим исходным продуктом для получения водорода. С этой целью газовую смесь подвергают сильному охлаждению, причём все её составные части, кроме  $H_2$ , сжижаются, и водород может быть поэтому легко отделён.

С коксованием весьма сходен процесс получения из каменного угля светильного газа. Процесс проводят при более низкой температуре, чем коксование, поэтому образующийся газ содержит относительно больше углеводородов, чем коксовый. В состав его входит обычно около 50%  $H_2$ , 30 —  $CH_4$ , 4 — других углеводородов, 9 —  $CO$ , 2 —  $CO_2$  и 4–5%  $N_2$ . Ввиду значительного содержания  $CO$  светильный газ весьма ядовит. При сжигании газа указанного состава выделяется 23000 кДж/м<sup>3</sup>. Из тонны каменного угля получается приблизительно 300 м<sup>3</sup> светильного газа, 50 л смолы и 3 кг аммиака. Подобным продуктом газификации угля является также кокс. В связи с расширением добычи природного горючего газа светильное производство теряет своё прежнее значение. Однако в будущем оно, вероятно, вновь возрастет.

При сжигании светильного (или природного) газа в обычных газовых горелках “несветящаяся” пламя слагается из трёх конусов. Внутренний конус образован струёй смешанного с воздухом газа, и горения в нём вовсе не происходит. В следующем конусе имеется избыток горючего материала и недостаток кислорода. Поэтому сгорание в нём идёт не полностью, и пламя этой зоны является “восстановительным”. Наконец, во внешнем конусе осуществляется полное сгорание при избытке кислорода воздуха, вследствие чего пламя здесь “окислительное”.

Так как добыча каменного угля весьма трудоёмка, Д. И. Менделеевым (1888 г.) была выдвинута идея подземной газификации угля. Сущность её заключается в получении газообразного горючего за счёт неполного сжигания угля под землей. В настоящее время подземная газификация угля является технологически освоенным процессом, но не находит широкого применения. Одной из причин этого является сравнительно малая калорийность получаемого газа (не выше 4200 кДж/м<sup>3</sup>). В будущем подземная газификация может приобрести большое значение для использования маломощных пластов, составляющих почти три четверти всех известных на Земле угольных запасов.

Интересно, что очень тонкая каменноугольная пыль вызывает нарушение устойчивости облаков не хуже сухого льда. Дешевизна этого материала позволит, вероятно, сильно расширить использование искусственного дождевания.

Постепенное обогащение атмосферы кислородом создало предпосылки для развития на поверхности Земли животной жизни. Около 350 млн. лет тому назад из

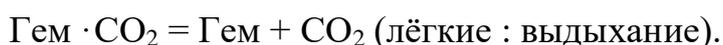
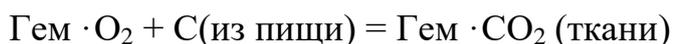
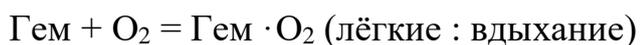
животных форм океана развиваются первые предки современных нам земноводных, а около 250 млн. лет тому назад — пресмыкающиеся. В эпоху наибольшего господства последних, приблизительно 150 млн. лет тому назад, появляются первые предки современных птиц и несколько позднее — млекопитающих. Дальнейшая эволюция животных форм земной поверхности идёт в сторону постепенного вымирания земноводных и пресмыкающихся с заменой их более высокоорганизованными птицами и млекопитающими. В числе последних около 10 млн. лет тому назад развивается отдалённый предок современного человека.

Основная химическая реакция, доставляющая животным организмам необходимую им для жизни энергию, осуществляется в процессе дыхания и протекает по простой суммарной схеме:



В результате этой реакции при жизнедеятельности организмов из атмосферы постепенно извлекается кислород и ей возвращается углекислый газ, чем и создаётся некоторый противовес процессу поглощения  $CO_2$  и выделения кислорода при росте растений. Экзотермическая реакция окисления углерода до  $CO_2$  протекает в тканях живого организма, куда углерод доставляется в виде органических веществ, извлекаемых из пищи. Необходимый для дыхания кислород поступает в организм человека через лёгкие, тонкие (0,004 мм) влажные стенки которых с громадной общей поверхностью (порядка 90 м<sup>2</sup> при вдохе и 30 м<sup>2</sup> при выдохе) позволяют этому газу проникать в систему обволакивающих лёгкие кровеносных сосудов. Здесь кислород образует непрочное химическое соединение с заключающимся в красных кровяных шариках сложным органическим веществом — гемоглобином — и в таком виде током красной артериальной крови разносится по тканям тела. В последних кислород отщепляется от гемоглобина и окисляет органические вещества пищи, причём получающийся углекислый газ частично образует нестойкое соединение с гемоглобином, главным же образом просто растворяется в кровяной жидкости и затем током тёмной венозной крови приносится в лёгкие, где  $CO_2$  и выделяется из организма.

В целом процесс дыхания может быть схематически изображён следующим образом (Гем — гемоглобин):



Таким образом, гемоглобин ведёт себя в процессе дыхания как катализатор. Частица его при молекулярном весе 68000 содержит 4 атома Fe, каждый из которых способен связывать одну молекулу  $O_2$ .

Вдыхаемый воздух содержит приблизительно 21 объёмн. % O<sub>2</sub>, выдыхаемый — 16% кислорода и 4% CO<sub>2</sub>. В состоянии покоя человек потребляет около 20 л кислорода за час, и дыхание обеспечивает насыщение им артериальной крови до 95%. При снижении этого процента по тем или иным причинам (уменьшение парциального давления кислорода, дефекты самого дыхательного аппарата и др.) появляются симптомы кислородного голодания: понижение внимания, мышечная слабость, одышка и др.

За сутки через органы дыхания человека проходит около 20 м<sup>3</sup> воздуха и он выдыхает 0,5 м<sup>3</sup> углекислого газа. Для того, чтобы содержание этого газа в воздухе жилых помещений не поднималось выше 0,1%, необходимо их вентилировать, вводя за час около 20 м<sup>3</sup> свежего воздуха на человека и уводя соответствующее количество “испорченного”. Обычно это осуществляется естественным путем сквозь щели, поры стен и за счет “проветривания”. В общественных помещениях, заводских цехах и т. д. применяется искусственная вентиляция.

Искусственная вентиляция становится особенно необходимой тогда, когда в воздухе заводских цехов может происходить накопление вредных для человека паров и газов, в частности CO. Этот газ реагирует с гемоглобином крови аналогично кислороду, причём образующееся соединение (Гем·CO) значительно более устойчиво. Поэтому даже при небольших концентрациях CO в воздухе значительная часть гемоглобина оказывается связанной с ним и, следовательно, перестаёт участвовать в переносе кислорода. Опыт показывает, что уже при содержании в воздухе 0,1 объёмн. % CO, т.е. при соотношении CO и кислорода 1:200, гемоглобином связываются равные количества обоих газов. Таким образом при вдыхании отравленного CO воздуха смерть от удушья может наступить, несмотря на наличие избытка кислорода. Ввиду обратимости реакции связывания гемоглобином как кислорода, так и CO, вдыхание “угоревшим” свежего воздуха (ещё лучше — чистого кислорода) ведёт к обратному выделению CO через лёгкие и постепенной замене его кислородом, что внешне проявляется в выздоровлении пострадавшего.

Интересные результаты были получены при потреблении напитков, насыщенных кислородом. Оказалось, что такое дополнительное его введение тонизирует весь организм, снимает чувство усталости и даёт положительный эффект при различных заболеваниях.

Подобно растительной, животная жизнь минувших эпох также оставила нам ценное наследство — нефть. Химизм образования нефтей ещё не вполне выяснен, всё же почти несомненно, что основным материалом для большинства из них послужили останки жизни мелководных морских бассейнов. Бурное развитие растительности (главным образом простейших водорослей), аналогичное “цветению” современных озёр, вело к столь бурному развитию животной жизни. Колоссальная быстрота

размножения простейших организмов при благоприятных условиях привела к скоплению во впадинах дна водоёмов минувших эпох сотни тысяч тонн их останков. Медленно разлагаясь без доступа воздуха в стоячей придонной воде, останки эти постепенно заносились глиной и песком. На протяжении миллионов лет они превращались в нефть, причём углерод их выводился из круговорота.

Для характеристики поразительной скорости размножения простейших организмов можно привести пример: зелёная диатомовая водоросль при наиболее благоприятных условиях способна за месяц дать  $2 \cdot 10^{19}$  тонн вещества, т.е. массу, равную массе всего поверхностного слоя Земли в 16 км толщиной. Хотя в действительности скорость размножения простейших организмов строго ограничивается растительными условиями среды (содержание растворённых газов, элементов пищи и т. д.), она всё же очень велика.

Современные океаны и моря содержат громадные скопления подобных простейших организмов в верхних слоях воды до глубины примерно 200 м (планктон) и в придонной области не очень глубоких мест (бентос). Общее наличное количество планктона оценивается в 36 млрд. т. живого вещества, а бентоса — в 8 млрд. т. Будучи в конечном счёте основой питания всех сложных морских организмов, планктон и бентос вряд ли накапливаются теперь в форме своих останков. Иначе складывалось положение в минувшие эпохи, когда условия для развития простейших организмов были более благоприятными, а потребителей планктона и бентоса существовало значительно меньше.

Не исключена возможность и того, что в отдельных случаях исходным материалом для образования нефти послужили останки более высокоорганизованных животных (рыб и др.), массами гибнувших вследствие тех или иных причин. Экспериментально было показано, что при нагревании животного жира без доступа воздуха до высоких температур и под большим давлением из него образуются продукты, похожие по свойствам на обычные нефти. Есть мнение, что основным материалом для образования нефтей послужили не животные, а растительные организмы мелководных частей древнего моря.

Кроме рассмотренной “органической” теории происхождения нефти, являющейся ныне почти общепринятой, были предложены ещё две: “космическая” и “минеральная”. Согласно первой, нефти образовались в результате сжижения углеводородов, имевшихся ещё в первичной земной атмосфере. Теория эта представляется весьма маловероятной. Согласно “минеральной” теории, выдвинутой Д. И. Менделеевым (1876 г.), нефти образуются в результате взаимодействия проникающей в недра земли воды с раскалёнными карбидами металлов. Теория эта сама по себе не представляется невероятной, однако тщательное изучение состава и свойств нефтей говорит против неё.

Обычные условия залегания нефтей говорят в пользу “органической” теории. Месторождения нефти встречаются в осадочных породах различного возраста. Скопления нефти располагаются под куполами пласта глины или другой водонепроницаемой породы. Над нефтью обычно находится скопление “нефтяного” газа, под ней — насыщенный соленой водой пласт песка.

Сырая нефть представляет собой нерастворимую в воде маслянистую коричневую или чёрную жидкость с зеленоватым отливом и плотностью 0,75–0,95 г/см<sup>3</sup>. По элементарному химическому составу она содержит 83–87% углерода, 14–11% водорода и небольшие количества азота, кислорода, серы (иногда также фосфора). Как показывают уже приведённые данные элементарного анализа, нефти состоят в основном из смеси различных углеводородов. В одних сортах преобладают члены гомологического ряда метана, в других — циклические углеводороды.

Нефть является очень ценным химическим сырьём, а также прекрасным топливом (1 кг даёт при сжигании около 46000 кДж). На нефтеперегонных заводах из неё выделяют ряд продуктов: петролейный эфир, бензин, лигроин, керосин, различные масла, вазелин, парафин и некоторые другие. Все эти вещества представляют собой смесь различных углеводородов от легколетучих (в петролейном эфире) до твёрдых при обычных условиях (в парафине). Очищенный керосин является одним из основных видов горючего жидких реактивных топлив. Нефтяной газ состоит в основном из газообразных углеводородов и может быть использован как в качестве топлива, так и для каталитического получения из него различных продуктов (водорода, спирта, формальдегида и др.). Вода нефтяных месторождений часто содержит значительные количества иода и брома и служит исходным сырьём для их добычи.

Широкое распространение двигателей внутреннего сгорания вызвало громадный рост потребления продуктов переработки нефти. За столетие с 1860 по 1960 г. её ежегодная мировая добыча возросла от 67 тыс. т. до 1 млрд. т. и продолжает быстро увеличиваться.

При оценке качества моторного топлива большое значение имеет его октановое число, определяющее режим работы мотора на данном топливе.

Работа двигателя внутреннего сгорания основана на использовании энергии периодических взрывов смеси паров горючего вещества с воздухом. Взрывы эти осуществляются в цилиндрах двигателя, где газовая смесь, после предварительного сжатия порциями, поджигается при помощи электрических искр. Чем сильнее сжата смесь перед взрывом, тем больше развиваемая мотором мощность. Однако практически сжатие можно осуществить только до известного предела, так как в дальнейшем происходит детонация газовой смеси, т.е. её взрыв с чрезмерно большой скоростью разложения. Допустимая степень сжатия при данном топливе и

характеризуется его октановым числом. Чем оно больше, тем сильнее может быть сжата газовая смесь перед её взрывом и тем выше качество данного моторного топлива.

При построении условной шкалы октановых чисел значение 100 приписывают изооктану  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (смесь паров которого с воздухом детонирует лишь при высокой степени сжатия), и значение 0 — легко детонирующему в парах нормальному гептану. Смешивая оба углеводорода в определённых соотношениях, получают отвечающие промежуточным точкам шкалы жидкости, с которыми экспериментально и сравнивают испытываемое топливо.

Величина октанового числа жидкого топлива сильно зависит от состава и строения входящих в него соединений. У обычных бензинов она редко превышает 70. Для повышения допустимых степеней сжатия к бензину часто добавляют небольшие количества (до 0,3%) антидетонаторов, наиболее известным из которых является тетраэтилсвинец —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ .

Процессы образования ископаемых каменных углей (особенно торфа) и нефти несомненно идут на отдельных участках земного шара и теперь, хотя, конечно, уже далеко не в столь больших масштабах, как раньше. Они продолжают играть некоторую роль и в современном нам круговороте углерода.

Из углекислого газа атмосферы и океана растениями извлекается ежегодно около 170 млрд. т. углерода. Значительная часть прироста растительной массы потребляется в пищу травоядными животными. Организмы последних служат, в свою очередь, пищей для плотоядных. Человек потребляет в пищу как животные, так и растительные продукты.

Было подсчитано, что в среднем каждые два месяца человек потребляет количество пищи, равное массе его тела. Расходуется она по двум направлениям:

- 1) на построение или обновление тканей и регулирование обмена веществ,
- 2) на производимую организмом работу и поддержание теплоты тела.

Для первого направления основное значение имеют белки и различные вещества, характеризующиеся небольшим содержанием их в пище (витамины, минеральные соли и т. п.). Функцию топлива в организме выполняют главным образом жиры и углеводы.

К оценке пищевых качеств какого-либо продукта приходится подходить, считаясь с обоими указанными выше факторами его значимости для организма. Кроме того, необходимо учитывать, что ни один пищевой продукт не усваивается полностью. В общем, пищевые вещества животного происхождения усваиваются человеком лучше, чем растительные. При приблизительной оценке доставленной организму теплоты можно в среднем считать, что каждый грамм пищевого белка даёт 19 кДж, жира — 38

кДж и углеводов — 17 кДж. Питательная ценность некоторых пищевых продуктов с точки зрения развиваемого при их сжигании в организме тепла:

Продукт	Состав, вес. %					кДж на 100 г.
	вода	белки	жиры	углеводы	неусваем. ост.	
Белый хлеб	40,8	6,9	0,7	47,8	3,8	960
Хлеб ржаной	48,3	4,7	0,7	39,2	7,1	780
Говядина	70,4	19,0	9,5	0,0	1,1	695
Рыба (щука)	79,5	17,9	0,6	0,0	2,0	330
Молоко	87,6	3,3	3,5	4,4	1,2	270
Масло (сливочное)	15,5	0,5	79,3	0,5	4,2	3100
Сало (свиное)	0,7	0,2	95,1	0,0	4,0	3700
Сыр	45,5	22,6	20,0	3,4	8,5	1220

Количество энергии, которое должно быть получено человеческим организмом за счёт, пищи сильно зависит от климата, рода занятий, массы тела, пола, возраста и т. д. В очень грубо взятом среднем оно составляет 12500 кДж за сутки. С точки зрения лучшей переработки организмом средний суточный рацион целесообразно распределять приблизительно следующим образом: 100 г белков, 100 г жиров, 400 г углеводов. Жиры и углеводы могут быть без ущерба частично заменены друг другом. Напротив, белки в значительной части заменить жирами или углеводами нельзя, так как их основная роль существенно иная.

От характера потребляемой пищи до некоторой степени зависит рН крови. Так, питание преимущественно фруктами и овощами несколько смещает его в щелочную сторону, а преимущественно белковое питание — в кислую.

Для правильной работы организма важно введение в него достаточного количества минеральных солей и витаминов. Первые входят в состав почти всех видов пищевых продуктов и частично вводятся дополнительно (солёние пищи). Витамины представляют собой сложные органические вещества, содержание которых в отдельных видах пищи очень различно. При недостаточном введении в организм витаминов нарушается обмен веществ и развиваются те или иные заболевания.

Высокую питательную ценность имеет молоко. По общей калорийности и пищевому составу литр молока заменяет 6 яиц. Молоко является почти единственным продуктом, содержащим одновременно все необходимые для организма витамины и минеральные соли. Особенно возрастает ценность молока при растительной диете.

Для обеспечения хорошего усвоения пищи необходимо разнообразить её, а также приправлять различными вкусовыми и пахучими веществами, вызывающими усиленное выделение пищеварительных соков. Существенно важно, что каждый орган человека имеет свой характерный режим питания. Так, мозг для нормальной

работы нуждается преимущественно в сахаре, селезёнка — в гликогене (животном крахмале) и т. д. В общем можно сказать, что пища только тогда даёт максимальный полезный эффект, если она разнообразна по составу и вкусно приготовлена. Вопросом о качестве пищи не следует пренебрегать: “высокомерное невнимание к еде есть неблагоприятное” — И. П. Павлов.

Исключительную пищевую ценность могут иметь некоторые одноклеточные водоросли (хлорелла и др.). Так, в условиях достаточного азотного питания хлорелла содержит 50% белка (с хорошим аминокислотным составом), 35% углеводов (из которых только несколько процентов приходится на клетчатку), 5% жира, около 10% минеральных солей и все необходимые организму витамины. Опыты массового воспроизводства таких водорослей дали обнадеживающие результаты.

Замечательно то, что изменением условий питания, температуры и освещения можно сильно варьировать органический состав хлореллы. Например, из одной и той же исходной культуры были получены водоросли, содержащие 58% белка, 37,5 — углеводов и 4,5 — жира или 8,7 — белка, 5,7 — углеводов и 85,6 — жира. Её можно использовать для получения искусственной и синтетической пищи.

Дыхание животных и растений и тление их останков постоянно возвращает атмосфере (и водам океана) громадные массы углерода в виде углекислого газа. Если бы не происходило побочных процессов, общее возвращаемое подобным образом количество  $\text{CO}_2$  должно было бы приблизительно равняться усвоенному за то же время растениями. Однако в действительности всегда имеет место некоторый вывод углерода за счёт частичной минерализации останков растений и животных с образований торфа, ископаемых углей, нефти и т. д. Поэтому круговорот углерода не является вполне обратимым процессом, и уже в его органической части намечается основная линия свободного развития истории этого элемента — постепенный переход его из атмосферы в минералы земной поверхности.

В том же направлении, но ещё гораздо более мощно действуют неорганические реакции, протекающие между углекислым газом атмосферы и различными горными породами. При выветривании последних некоторые содержащиеся в них металлы под действием  $\text{CO}_2$  переходят в средние и кислые соли, вымываемые затем водой, переносимые реками в океан и частично осаждающиеся в нём. Общее количество углекислого газа, связываемого ежегодно при выветривании горных пород, по ориентировочным подсчётам отвечает 2 млрд. т углерода.

Этот громадный расход  $\text{CO}_2$  не могут компенсировать различные свободно протекающие природные процессы, ведущие к обратному переводу углерода из минералов в атмосферу (извержения вулканов, газовые источники, действие образующейся при грозах  $\text{HNO}_3$  на известняки и т. д.). Таким образом, и в своей

неорганической части круговорот углерода направлен к уменьшению содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере.

Продолжавшийся на протяжении многих миллионов лет постепенный вывод углерода из атмосферы привёл к тому, что теперь она содержит у земной поверхности в среднем только 0,03%  $\text{CO}_2$ . Так как углекислый газ (и водяной пар) свободно пропускает на Землю тепловое излучение Солнца и сильно задерживает обратное излучение Земли, уменьшение содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере явилось одной из причин изменения климата земной поверхности. Было вычислено, что при полном исчезновении  $\text{CO}_2$  из атмосферы средняя температура земной поверхности понизилась бы по сравнению с современной на 21 град. Напротив, при удвоении содержания  $\text{CO}_2$  она повысилась бы на 4 град (что привело бы к усиленному таянию льдов и резкому повышению уровня мирового океана). Так как в минувшие геологические эпохи атмосфера содержала больше углекислого газа (и водяных паров), средняя годовая температура на Земле была выше, чем в настоящее время (+14 °C).

Различное отношение содержащихся в атмосфере молекул  $\text{CO}_2$  к тепловому излучению Солнца и Земли обусловлено различием самого излучения. В среднем на уровне моря до поверхности Земли доходит около 75% того количества солнечной энергии [4850 кДж/(м<sup>2</sup> · ч)], которое получалось бы при отсутствии атмосферы. Из достигающего земной поверхности излучения лишь значительно меньшая часть отражается (море отражает примерно 10%, поверхность суши — от 3 до 25% и только снег отражает 50–90% падающего света), а большая часть поглощается. Тогда как главная доля энергии, доставляемой земной поверхности Солнцем, приходится на лучи с длинами волн 400–1800 нм, обратное излучение Земли характеризуется длинами волн от 400 нм и выше, причём особое значение имеют длины волн около 15000 нм: они соответствуют области избирательного поглощения углекислого газа. Около 20% теплового излучения Земли приходится на “окно” в области 900–1300 нм и почти полностью теряется. В общем, Земля теряет излучением лишь около трети того количества тепла, которое она теряла бы при отсутствии защитного действия  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Подобно углекислому газу и водяным парам атмосферы ведёт себя обычное стекло. При этом оно не только само поглощает тепловое излучение Земли, но и изолирует прилегающей к ней слой атмосферы. Тем самым создаётся возможность без применения искусственного отопления поддерживать в оранжереях и парниках температуру значительно более высокую, чем в окружающем воздухе. Ещё лучшие результаты в том же направлении дают плёнки из ацетилцеллюлозы, полиэтилена и некоторых других пластмасс. Изыскание веществ и материалов, характеризующихся резко различным отношением к поглощению солнечного и земного излучения,

составляет одну из важных задач, так как позволяет максимально использовать солнечную энергию и рационально разрешить ряд проблем народного хозяйства (перераспределение культурных растений в климатических поясах, лучшее прогревание жилищ в холодных областях и охлаждение в жарких и т. д.).

Развитие сознательной деятельности человека оказало влияние на все направления процессов, протекающих при свободном круговороте углерода. Вырубка лесных массивов, частичная замена их полями культурных растений и ряд подобных же изменений, внесённых в природу, не мог не сказаться на масштабах усвоения  $\text{CO}_2$  воздуха растениями и растительных организмов животными. Промышленное использование растительных и животных останков, а также потребление их в виде топлива (дрова, отчасти жиры и масла) в общем ускорило возвращение  $\text{CO}_2$  атмосфере. Косвенно деятельность человечества затронула и процессы минерализации растительных и животных останков, несколько ослабив их. Промышленная выработка полезных ископаемых, при которой образуется много минеральной пыли и обнажаются свежие слои горных пород, создаёт более благоприятные условия для их выветривания.

Все перечисленные линии сознательного воздействия человека отчасти компенсируют друг друга и не сказываются заметно на общем балансе круговорота углерода. Напротив, чрезвычайно сильно влияет на него увеличение потребления ископаемого минерального топлива. За счёт сжигания только одного каменного угля атмосфере ежегодно возвращается в виде  $\text{CO}_2$  более 2 млрд. т. углерода. Принимая во внимание потребление и других видов ископаемого горючего (нефти, газа, торфа и т. д.), а также ряд промышленных процессов, ведущих к выделению  $\text{CO}_2$  (например, обжиг известняка), можно думать, что человечество в настоящее время ежегодно вводит в круговорот около 3 млрд. т. углерода, заключённого до этого в минералах.

Таким образом, влияние человека на цикл превращений углерода по своему направлению прямо противоположно суммарным результатам его свободного развития.

Наиболее мощно действующим природным процессом, выводящим углерод из круговорота, является связывание  $\text{CO}_2$  при разрушении горных пород. Он ежегодно извлекает из атмосферы около 2 млрд. т. углерода. Но ещё больше этого элемента возвращает ей сознательная деятельность человека.

Общее количество углерода земной коры (трёх оболочек) составляет около 1017 т. причём большая его часть рассеяна повсюду в природе и поэтому не может быть даже ориентировочно распределена по отдельным формам нахождения:

Атмосфера	$1 \cdot 10^{12}$ т.	Каменные угли	$2 \cdot 10^{13}$ т.
Океан	$1 \cdot 10^{14}$ т.	Известняки	$3 \cdot 10^{16}$ т.
Живое вещество	$1 \cdot 10^{12}$ т.		

Уже из её далеко не полных цифр видно, какие громадные массы этого элемента были на протяжении его земной истории выведены из круговорота в результате отложения каменных углей и известняков. Действительное количество углерода, извлеченное из первичной атмосферы, должно быть ещё значительнее, так как и большая часть его рассеянных соединений образовалось несомненно за счёт углекислого газа. Таким образом, в настоящее время атмосфера содержит лишь ничтожную часть того запаса  $\text{CO}_2$ , который первоначально содержался в ней. Вместе с тем сопоставление данных ряда анализов воздуха, выполненных в разных местах и в разное время, приводит к выводу, что содержание  $\text{CO}_2$  современной нам атмосфере медленно, но постоянно возрастает.

## КРЕМНИЙ

Ближайший аналог углерода — *кремний* — является третьим (после кислорода и водорода) по распространенности элементом: на его долю приходится 16,7 % от общего числа атомов земной коры. Если углерод можно рассматривать как основной элемент для всей органической жизни, то кремний играет подобную же роль по отношению к твёрдой земной коре, так как главная часть её массы состоит из силикатных пород, обычно представляющих собой смеси различных соединений кремния с кислородом и рядом других элементов. Весьма часто встречается и свободная двуокись кремния ( $\text{SiO}_2$ ), главным образом в виде обычного песка.

С вободный кремний впервые получен в 1823 г. Природный элемент слагается из трёх изотопов —  $^{28}\text{Si}$  (92,2 %),  $^{29}\text{Si}$  (4,7) и  $^{30}\text{Si}$  (3,1). Его практический атомный вес даётся с точностью до  $\pm 0,001$ .

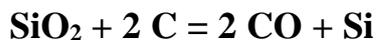
В основном состоянии атом кремния имеет строение внешней электронной оболочки  $3s^2 3p^2$  и двухвалентен. Возбуждение его до ближайшего четырёхвалентного состояния ( $3s 3p^3$ ) требует затраты 397 кДж/моль, т. е. почти такой же энергии, как и в случае углерода. Его сродство к одному электрону оценивается в 142 кДж/моль. Небольшие количества кремния присутствуют практически во всех частях человеческого организма, причём наиболее богаты им лёгкие (0,65 мг на г сухой ткани). Относительно много кремния содержат волосы и ногти. Имеются указания на избыточное его накопление раковыми опухолями (с одновременным уменьшением его содержания в моче).

Природный  $\text{SiO}_2$  служит исходным сырьём для получения всех остальных соединений кремния. В элементарном состоянии он может быть получен восстановлением  $\text{SiO}_2$  при высокой температуре магнием. Реакция начинается при поджигании смеси тонко измельчённых веществ и протекает по схеме:

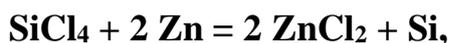


Для освобождения от MgO и избытка SiO<sub>2</sub> продукт реакции последовательно обрабатывают соляной и плавиковой кислотами.

Для получения больших количеств элементарного кремния обычно используется проводимая в электрической печи реакция по уравнению:



(что даёт продукт не выше 99%-ной чистоты). Такой кремний иногда применяется для выделения свободных металлов из их оксидов (силикотермия). Значительно более чистый Si получается при взаимодействии паров четырёххлористого кремния и цинка около 1000 °C по реакции:



а ещё более чистый — термическим разложением SiH<sub>4</sub> на элементы при температурах выше 780 °C.

Кремний часто получают в виде сплава с железом (ферросилиция) сильным накаливанием смеси SiO<sub>2</sub>, железной руды и угля. Сплавы, содержащие до 20% Si, могут быть, таким образом, изготовлены в доменных печах, более высокопроцентные — в электрических. Ферросилиций непосредственно используется для изготовления кислотоупорных изделий, так как уже при содержании 15% Si на металл не действуют все обычные кислоты, кроме соляной, а при 50% Si перестаёт действовать и HCl. Важнейшее применение ферросилиций находит в металлургии, где он употребляется для введения кремния в различные сорта специальных сталей и чугунов.

Свойства кремния сильно зависят от величины его частиц. Получаемый при восстановлении SiO<sub>2</sub> магнием аморфный кремний представляет собой бурый порошок. Перекристаллизовывая его из некоторых расплавленных металлов (например, Zn), можно получить кремний в виде серых, твёрдых, но довольно хрупких кристаллов с плотностью 2,3 г/см<sup>3</sup>. Кремний плавится при 1410 и кипит при 2620 °C.

Кристаллический кремний является веществом, химически довольно инертным, тогда как аморфный значительно более реакционноспособен. С фтором он реагирует уже при обычных условиях, с кислородом, хлором, бромом и серой — около 500 °C. При очень высоких температурах кремний способен соединяться с азотом и углеродом. Он растворим во многих расплавленных металлах, причём с некоторыми из них (Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag и т. д.) химически не взаимодействует, а с другими (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi и т. д.) образует соединения (например, Mg<sub>2</sub>Si), называемые силицидами.

В кристаллическом состоянии кремний хорошо проводит тепло. Его электропроводность составляет 0,007 (для обычного) —  $1 \cdot 10^{-6}$  (для особо чистого) от электропроводности ртути, причём при нагревании она не понижается, а повышается.

Повышается она и с увеличением давления, а при 120 тыс. атм кремний приобретает свойства металла. Теплота плавления кремния 46, теплота атомизации — 451 кДж/моль. Плавление сопровождается увеличением плотности (приблизительно на 9%), т.е. кремний в этом отношении подобен льду. Резко (в 20 раз) возрастает при плавлении и электропроводность кремния.

Кремний кристаллизуется по типу алмаза [ $d(\text{SiSi}) = 235$  пм]. Его монокристаллы получают выращиванием в вакууме из расплава (путём медленного вытягивания соприкасающейся с поверхностью жидкости затравки). Таким путём удавалось выращивать монокристаллы диаметром 2,5 см и длиной 24 см. Подобные монокристаллы из очень чистого кремния с соответственно подобранными добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока и др.).

Важное место среди таких устройств занимают фотоэлементы, служащие для прямого преобразования световой энергии в электрическую. Максимум их поглощения приходится на инфракрасные лучи. Коэффициент полезного действия кремневых фотоэлементов составляет около 15%. Из них построены, в частности, солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на искусственных спутниках Земли. В будущем рисуется перспектива массового наземного применения таких батарей для эффективного использования солнечной энергии (которой Земля ежегодно получает примерно в 100 раз больше, чем могло бы дать сжигание всех известных запасов ископаемого топлива).

При нагревании газообразный фтористый водород реагирует с кремнием по схеме:



Выше 300 °С на мелко раздробленный кремний начинает действовать HCl, а выше 500 °С — HBr. В обоих случаях образуется смесь водорода с  $\text{SiH}_4$  и водородгалогенидными производными кремния ( $\text{SiH}_3\text{H}$ ,  $\text{SiH}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{H}$ ).

Подобно карбидам, для *силицидов* известны только простейшие формулы. Иногда они согласуются с обычными валентностями образующих их металлов и кремния (например,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mn}_2\text{Si}$ ,  $\text{MnSi}$ ,  $\text{ReSi}$ ), но в большинстве случаев валентные соотношения остаются неясными (например,  $\text{Mn}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{MnSi}_2$ ,  $\text{Re}_3\text{Si}$ ,  $\text{ReSi}_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{W}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{W}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{Si}$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{TaSi}_2$ ).

Как правило, силициды характеризуются большой твёрдостью и устойчивостью по отношению к нагреванию (например,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  плавится при 1085,  $\text{MnSi}$  — при 1270, а  $\text{TaSi}_2$  — при 2200 °С). Многие из них очень устойчивы и по отношению к окислению при высоких температурах (например,  $\text{ReSi}_2$  — до 1600, а  $\text{MoSi}_2$  — до 1800 °С). Дисилицид молибдена используется в качестве защитного покрытия изделий из

молибдена. Некоторые силициды (например,  $\text{ReSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ) могут быть использованы как высокотемпературные полупроводники.

Лишь силициды более активных металлов (в частности,  $\text{Li}_3\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) разлагаются водой и разбавленными кислотами, а большинство остальных по отношению к этим реагентам очень устойчиво. Напротив, щелочами многие силициды (особенно с большим содержанием Si) довольно легко разлагаются.

Кислоты на кремний при обычных условиях не действуют (за исключением смеси  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ ). Щёлочи с выделением водорода переводят его в соли кремневой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ):



Такая реакция протекает даже со слабыми щелочами.

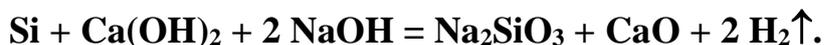
Для возможности взаимодействия кремния со щелочами достаточно уже настолько ничтожных концентраций ионов  $\text{OH}^-$ , что реакция медленно идёт даже с водой, содержащей только следы щелочей, извлечённых из стекла. Так как образующаяся соль очень слабой кремневой кислоты в растворе практически нацело гидролизована, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  по мере протекания реакции не уменьшается. Поэтому рассматриваемый процесс практически сводится к разложению воды кремнием, причём присутствующая в виде следов щёлочь играет роль катализатора. Для получения подобным образом 1 м<sup>3</sup> водорода требуется затратить только 0,63 кг кремния, тогда как, напротив, железа потребовалось бы 2,5 кг (да к тому же ещё большее количество необходимой для реакции кислоты).

Очень химически активный элементарный кремний может быть получен действием при 30 °С хлора (без избытка) на взвесь  $\text{CaSi}_2$  в  $\text{CCl}_4$  по реакции:



Такой кремний бурно реагирует не только с водой, но и с  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Подобно свободному кремнию реагируют со щелочами и многие силициды, в частности силицид железа. Особенно удобна для быстрого получения водорода в полевых условиях смесь порошка высокопроцентного ферросилиция с сухими  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NaOH}$ . При поджигании она начитает тлеть с энергичным выделением водорода по схеме:



Смесь эта носит техническое название гидрогенит.

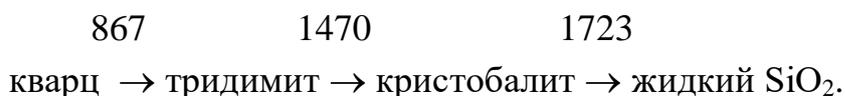
Наиболее характерным и устойчивым соединением кремния является его диоксид ( $\text{SiO}_2$ ), образование которого из элементов идёт с очень большим выделением тепла:



Диоксид кремния представляет собой бесцветное, очень тугоплавкое твёрдое вещество.

Каждый атом кремния в кристаллах  $\text{SiO}_2$  тетраэдрически окружён четырьмя атомами кислорода [ $d(\text{SiO}) = 161 \text{ пм}$ ], а каждый атом кислорода является одновременно составной частью двух тетраэдров. Плоская схема такой полимерной структуры показана на рисунке (1.1).

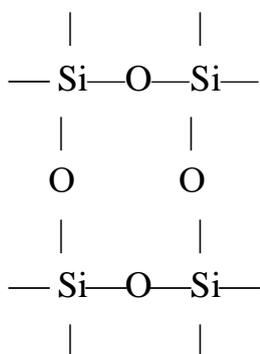
Основной природной формой диоксида кремния является минерал кварц (плотность  $2,65 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления  $1,55$ ). Гораздо реже встречаются характеризующиеся несколько иными кристаллическими структурами и меньшей плотностью минералы тридимит и кристобалит. При медленном нагревании кварца сначала ( $573 \text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит некоторое изменение его собственной кристаллической структуры ( $\alpha$ -кварц  $\rightarrow$   $\beta$ -кварц), после чего он последовательно переходит в две другие формы и лишь затем плавится:



Быстрым нагреванием можно расплавить кварц при  $1610 \text{ }^\circ\text{C}$ , а тридимит — при  $1680 \text{ }^\circ\text{C}$ . У кристобалита существует и низкотемпературная модификация (ниже  $272 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а у тридимита — даже восемь таких модификаций (все ниже  $475 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Для точки кипения диоксида кремния даётся значение  $2590 \text{ }^\circ\text{C}$  (но в высоком вакууме кремнезём заметно испаряется уже выше  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Пары диоксида кремния сильно диссоциированы по схеме:



Энергия такой диссоциации оценивается в  $468 \text{ кДж/моль}$ .



Под высоким давлением могут быть получены ещё две кристаллические модификации  $\text{SiO}_2$  — коэсит (плотность  $2,9 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления  $1,60$ ) и стишовит (плотность  $4,3 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления  $1,80$ ). По внутренней структуре кристалла коэсит отличается от кварца лишь иным взаимным расположением сопряжённых друг с другом тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , т.е. характерная для кремния тетраэдрическая координация атомами кислорода в нём сохраняется. Напротив, в стишовите имеет место совершенно необычная для кислородных соединений кремния октаэдрическая координация его атома. По твёрдости рассматриваемые формы  $\text{SiO}_2$  располагаются в ряд: стишовит > коэсит > кварц. Область устойчивости коэсита лежит выше  $20 \text{ атм}$ , стишовита — выше  $100 \text{ атм}$ . Под обычным давлением стишовит переходит в кварц при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , а коэсит — при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Рис 1.1. Схема структуры диоксида кремния.

Кристаллы кварца иногда встречаются громадной величины (самый крупный, массой около 70 т, был обнаружен в 1958 г. в Казахстане). Они вращают плоскость поляризации света, причём могут быть право- и левовращающими.

Свободный *диоксид кремния* (иначе кремнезём, кремневый ангидрид) встречается главным образом в виде минерала кварца. Загрязнённый примесями кварц — обычный песок — является одним из основных продуктов разрушения горных пород и одновременно одним из важнейших строительных материалов, ежегодное мировое потребление которого исчисляется сотнями миллионов тонн. На долю свободного диоксида кремния приходится приблизительно 12% от массы всей земной коры. Гораздо большее количество  $\text{SiO}_2$  (около 43% от массы земной коры) химически связано в составе различных горных пород. В общем, следовательно, земная кора более чем наполовину состоит из диоксида кремния.

Некоторые минералогические разновидности кварца носят особые названия. Так, его большие прозрачные кристаллы часто называют горным хрусталем, окрашенную в фиолетовый цвет разновидность — аметистом. К мелкокристаллическим модификациям кремнезёма (с примесями других веществ) относятся агат и яшма.

Кварц используется в различных областях техники, и большие его кристаллы часто выращивают искусственно. Это обычный исходный материал для конструирования аппаратуры для получения ультразвуковых волн. Применимость кварца в этой области основана на его пьезоэлектрических свойствах — особом отношении вырезанной из кристалла пластинки к быстропеременному электрическому полю: под его действием пластинка начинает периодически сжиматься и расширяться с частотой, равной частоте наложенного поля. Благодаря этому в окружающей пластинку среде возбуждаются волны, аналогичные обычным звуковым, но характеризующиеся иной частотой.

Человеческое ухо воспринимает звуковые волны с частотами в пределах примерно от 16 герц до 20 тыс. герц (колебаний в секунду). Звуки с частотами более низкими (инфразвуки) и более высокими (ультразвуки) нашему непосредственному восприятию недоступны. Наиболее слабые звуки воспринимаются нами в области около 3 тыс. Гц. Звуки выше известной силы не воспринимаются как таковые, а вызывают болевые ощущения. Обычный звуковой интервал человеческой речи составляет от 120 Гц до 400 Гц, а используемый в музыке — от 50 Гц до 8 тыс. Гц. Самый низкий певческий голос имеет частоту 80 Гц, а самый высокий — 1300 Гц.

Сила звука обычно оценивается по шкале децибелов (дБ), в которой нулевая отметка соответствует самому слабому звуку, воспринимаемому нормальным ухом. Представление об этой (имеющей логарифмический характер) шкале дают следующие её средние оценки (в дБ): нормальное дыхание (10), шёпот (25), разговорная речь (60), среднее уличное движение (70), поезд метро (95), реактивный

самолёт на высоте 150 м (115), порог болевой чувствительности человека (125). Шум городского дома оценивается в 30 ч 55 дБ. Считается, что постоянный шум с уровнем более 85 дБ может привести к частичной потере слуха.

Некоторые животные только потому и кажутся нам “немыми”, что используемый ими интервал частот лежит вне пределов слышимости человека. Установлено, например, что рыбы оживлённо переговариваются друг с другом, причём отдельным видам соответствуют различные говоры. Благодаря тому, что вода мало поглощает звук, а скорость его распространения в ней велика (около 1500 м/с), эти “рыбьи разговоры” могут происходить на больших расстояниях. У дельфинов максимум интенсивности испускаемых звуков приходится на интервал 20 ч 60 кГц, но диапазон их возможного восприятия находится гораздо шире (18 Гц ч 280 кГц). Известно также, что ориентировка летучих мышей при полёте основана на испускании ими ультразвуков и восприятии их отражений от окружающих предметов. За секунду испускается до 60 звуковых импульсов с наиболее интенсивными частотами в пределах 35—70 тыс. Гц. Улавливание этих звуковых импульсов ночными бабочками помогает им спастись от летучих мышей. Может быть сконструирован свисток, сигналы которого слышит собака (воспринимающая звуки до 100 тыс. Гц), но не слышит человек.

В настоящее время удаётся возбуждать ультразвуковые волны с частотами порядка десятков миллиардов герц. Подобно обычному звуку, ультразвуковые волны можно собирать и направлять на определённые объекты при помощи рефлекторов. Энергия звуковых колебаний растёт пропорционально квадрату их частоты. Имеется установка, способная создавать интенсивность ультразвука более 100 кВт/см<sup>3</sup>.

Короткие ультразвуковые волны обладают рядом интересных свойств. Они разрушают многие сложные молекулы, убивают мелких рыб, стимулируют прорастание семян, позволяют получать устойчивые эмульсии, вызывают протекание некоторых химических реакций. Основной причиной всех этих эффектов являются резкие местные колебания давления и температуры, обусловленные быстропеременным возникновением и исчезновением пустот (“кавитаций”) в подвергаемой действию ультразвука среде.

При помощи ультразвуковых волн можно легко и удобно контролировать однородность толстых механических блоков, производить разнообразную механическую обработку самых твёрдых материалов (вплоть до алмаза), пайку трудно спаиваемых металлов (например, алюминия), мойку шерсти, создавать эхолоты для измерения морских глубин, гидролокаторы для обнаружения косяков рыб и т. д. Был сконструирован ультразвуковой микроскоп, позволяющий получить изображение предметов, находящихся в непрозрачных средах, с увеличением до

нескольких тысяч раз. Частота 19,5 кГц оказалась непереносимой для крыс, и генератор мощностью всего в 35 Вт надёжно освобождает от них площадь 225 м<sup>2</sup>.

Хуже изучены инфразвуки, которые присутствуют во всех шумах (атмосферы, моря, леса, городского движения, работающих моторов и др.). Инфразвуки хорошо распространяются в воздухе на громадные расстояния. Так, улавливая возникающие при трении волн о воздух инфразвуки с частотами 8—13 Гц, морские животные заранее узнают о приближении шторма. Уже создан электронный прибор, работающий на том же принципе. Делаются также успешные попытки использовать инфразвуки для медицинского “прозвучивания” человеческого тела. Вместе с тем выяснилось, что инфразвуки повышенной мощности (особенно в области 6 ч 9 Гц) оказывают вредное влияние на организм. Обусловлено это их резонансным наложением на собственные колебания внутренних органов человека. Особенно опасна частота 7 Гц, так как она совпадает с частотой  $\alpha$ -ритма биотоков мозга.

Резонансное наложение инфразвуков на собственные колебания материальных объектов может привести к их разрушению. Так, сообщалось, что при включении генератора звука с частотой 3,5 Гц и мощностью 100 Вт стены лаборатории угрожающе затряслись, потолок покрылся трещинами, и опыт пришлось прекратить.

На основе SiO<sub>2</sub> готовится важный огнеупорный материал — динас. Его получают обжигом при 1300—1400 °С измельчённого кварца, к которому добавлено 2—2,5% извести. Динасовый кирпич размягчается лишь около 1700 °С и служит, в частности, для выкладки сводов мартеновских печей.

Известен также *оксид кремния(II)*. В природе он не встречается, но может быть получен по реакции:



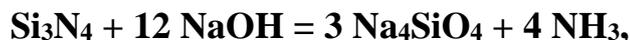
Под обычным давлением возгонка монооксида кремния начинается около 1200 °С (когда сами исходные вещества ещё практически не испаряются). В парах SiO является индивидуальным соединением. Энергия диссоциации на элементы 789 кДж/моль. Перевод его в твёрдое состояние может быть осуществлён только быстрым охлаждением (“закалкой”) газовой фазы. В противном случае успевают пройти дисмутация по уравнению:



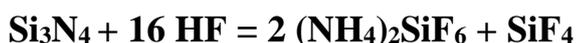
Получаемая твёрдая фаза представляет собой чрезвычайно мелкий коричневый порошок. Монооксид кремния медленно окисляется кислородом воздуха и легко растворяется в щелочах с образованием солей кремневой кислоты и выделением водорода. Он легко электризуется от трения, приобретая сильный отрицательный заряд.

*Нитрид кремния* (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Прямой синтез происходит лишь выше 1300 °С, но сопровождается значительным выделением тепла (748 кДж/моль). Нитрид кремния

представляет собой лёгкий белый порошок, около 1900 °С возгоняющийся. Он известен в двух кристаллических формах [ $d(\text{SiN}) = 172\text{—}175$  пм] и очень устойчив по отношению к различным химическим воздействиям. Так, расплавленные щёлочи медленно растворяют его по схеме:



но раствор NaOH не действует даже при кипячении. До 1000 °С нитрид кремния не реагирует ни с  $\text{O}_2$ , ни с  $\text{H}_2$ , ни с водяным паром. Горячая концентрированная плавиковая кислота разлагает его по схеме:



лишь крайне медленно, а концентрированная HCl вообще не действует. Под высоким давлением в атмосфере азота нитрид кремния хорошо прессуется и спекается (при 1500 °С). Около 1000 °С он приобретает полупроводниковые свойства.

Сообщалось о получении (довольно сложным косвенным путём) и другого нитрида кремния —  $\text{Si}_2\text{N}_2$ , который представляет собой белый рентгеноаморфный порошок, при нагревании выше 1200 °С переходящий в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Взаимодействием  $\text{SiCl}_4$  с жидким аммиаком был получен полимерный имид кремния —  $[\text{Si}(\text{NH})_2]_n$ .

Нагреванием Si и  $\text{SiO}_2$  в атмосфере азота при 1450 °С был получен оксонитрид  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , простейшей формуле которого отвечает строение  $\text{O}(\text{SiN})_2$ .

Жёлто-коричневый *фосфид кремния* может быть получен взаимодействием элементов (выше 700 °С). Это игольчатые кристаллы с красным металлическим блеском, отвечающие формуле SiP. Синтезом из элементов был получен и чёрный  $\text{SiP}_2$ .

При прокаливании смеси  $\text{SiO}_2$  с углём в электрической печи до 2000 °С образуется *карбид кремния* (SiC), называемый обычно карборундом. Реакция идёт по суммарному уравнению:

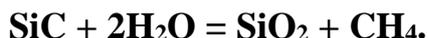


и требует затраты около 8 тыс. кВт · ч на тонну SiC. Чистый карборунд представляет собой бесцветные кристаллы (выше 2200 °С разлагающиеся на элементы), а технический продукт обычно окрашен примесями в тёмный цвет. Ежегодная мировая выработка карборунда составляет около 100 тыс. т.

Из свойств карборунда наиболее важна его твёрдость, уступающая лишь твёрдости алмаза. Он широко применяется для выработки твёрдых материалов. В частности, из него обычно изготавливают круги точильных станков. Карборунд обладает хорошей теплопроводностью и полупроводниковыми свойствами (n-типа), которые сохраняются до 1000 °С (тогда как у элементарного кремния они теряются уже выше 250 °С). Он находит применение для изготовления электропечей, однако для этих целей чаще применяют силит, получаемый обжигом при 1500 °С (в атмосфере CO

или N<sub>2</sub>) массы, сформированной из смеси карборунда, кремния и глицерина. Силит обладает механической прочностью, химической стойкостью и хорошей электропроводностью.

С химической стороны карборунд характеризуется своей индифферентностью по отношению ко всем обычным кислотам (кроме смеси концентрированных HF и HNO<sub>3</sub>). Напротив, при сплавлении со щелочами в присутствии воздуха он легко разлагается с образованием солей кремневой и угольной кислот. Выше 800 °С карборунд начинает заметно окисляться кислородом воздуха, а выше 1300 °С реагирует с водяным паром по схеме:

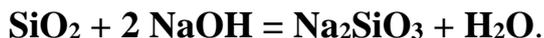


Хлорирование SiC (при температурах выше 600 °С) ведёт к образованию SiCl<sub>4</sub> и свободного углерода.

В воде SiO<sub>2</sub> практически нерастворим. Не действуют на него и кислоты, за исключением HF, которая реагирует по схеме:



Щёлочи постепенно переводят SiO<sub>2</sub> в раствор, образуя соответствующие соли кремневой кислоты (*силикаты*), например, по реакции:



Очень мелко раздробленный диоксид кремния быстро растворяется при кипячении с растворами щелочей, обычно же реакцию получения кремнекислых солей проводят путём сплавления SiO<sub>2</sub> со щелочами или соответствующими карбонатами, из которых при высокой температуре выделяется CO<sub>2</sub>, например, по схеме:



В результате реакция сводится к выделению угольной кислоты кремневой кислотой.

Кристаллы Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (т. пл. 1027 °С) слагаются из цепей типа [–OSi(O<sub>2</sub>)–]<sub>n</sub>, в промежутках между которыми располагаются ионы натрия.

Гидролиз метасиликата натрия идёт с образованием двуметасиликата по схеме:



причём в нормальном растворе гидролизовано 14, в 0,1 н. — 28 и в 0,01 н. — 32%. Гидролиз двуметасиликата идёт уже значительно слабее. Так, в нормальном растворе гидролизуется его 2,4, в 0,1 н. — 6%.

Наряду с Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в растворимом стекле содержатся и более сложные силикаты натрия. Их обычный состав может быть выражен формулой Na<sub>2</sub>O · nSiO<sub>2</sub>, где n = 2 ÷ 4. Постепенным отщеплением части SiO<sub>2</sub> обусловлены те изменения в жидком стекле (помутнение, а иногда и застывание нацело в студнеобразную массу), которые часто наблюдаются при долгом его хранении. Жидкое стекло следует держать в

сосудах с резиновыми пробками (так как стеклянные и корковые сильно приклеиваются к горлышку).

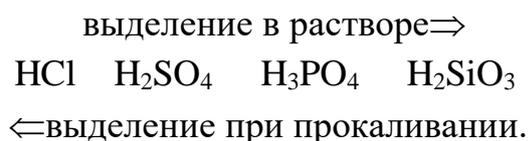
Производство жидкого стекла достигает значительных размеров (порядка сотен тысяч тонн ежегодно), так как оно используется для укрепления грунтов при строительных работах и в ряде различных отраслей промышленности. Пропитка им бетонных автомобильных дорог значительно увеличивает их сопротивление истиранию. Ввиду того, что пропитанные жидким стеклом изделия из дерева и тканей очень трудно загораются, подобной пропитке часто подвергают, например, материалы, идущие для изготовления театральных декораций. Силикат натрия входит в состав некоторых стиральных порошков. Опущенные в его разбавленный раствор свежие яйца могут длительное время сохраняться при обычной температуре.

Жидкое стекло непосредственно используется в качестве конторского клея и часто служит основой огнеупорных замазок. Простая по составу замазка, пригодная для склеивания стекла и фарфора, может быть получена замешиванием отмученного мела с жидким стеклом до консистенции теста. Последнее довольно быстро затвердевает в очень прочную массу белого цвета. Быстро твердеющая замазка из замешанного на жидком стекле цемента пригодна для склеивания камней.

Как правило, силикаты (кремнекислые соли) бесцветны, тугоплавки и практически нерастворимы в воде. К числу немногих растворимых относится  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  — “растворимое стекло”.

*Кремневая кислота* очень слабая, поэтому “жидкое стекло” показывает в результате гидролиза резко щелочную реакцию, а силикаты слабых оснований гидролизуются в растворе практически нацело. По той же причине кремневая кислота выделяется из растворов своих солей многими другими кислотами, в том числе угольной.

Если в растворе угольная кислота выделяет кремневую из её солей, то при прокаливании идёт обратная реакция. Первая обусловлена меньшей силой (степенью диссоциации) кремневой кислоты, вторая — её меньшей летучестью при нагревании. Ряд кислот по их сравнительной летучести может отличаться от ряда тех же кислот по их силе, направления реакций выделения в растворе с одной стороны и при прокаливании — с другой могут быть различными, что видно из схемы:



Свободная кремневая кислота почти нерастворима в воде (в форме истинного раствора). Однако она легко образует коллоидные растворы и поэтому обычно осаждается только частично. Осадок имеет вид бесцветного студня, причём состав его отвечает не простой формуле  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , а более общей —  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

со значениями  $n$  и  $m$ , изменяющимися в зависимости от условий осаждения. Значениям  $n > 1$  соответствуют различные поликремневые кислоты, производными которых по химическому составу могут считаться многие минералы.

Истинная растворимость кварца в воде очень мала (причём растворение протекает крайне медленно), но аморфного кремнезёма — значительно выше. Вследствие взаимодействия по схемам:



даже следы щелочей сильно способствуют переходу  $\text{SiO}_2$  в жидкую фазу (с образованием коллоидного раствора). Поэтому хранящиеся в стеклянных сосудах водные растворы часто содержат следы кремнезёма.

Из отдельных гидратных форм кремневой кислоты (отвечающих различным значениям  $n$  и  $m$  общей формулы) возможность существования в качестве определённых соединений более или менее надёжно установлена для метакремневой кислоты —  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ( $n = 1, m = 1$ ), двуметакремневой —  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $n = 2, m = 1$ ), ортокремневой —  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ( $n = 1, m = 2$ ) и кислоты  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $n = 2, m = 3$ ). Основной формой существования свободной кремневой кислоты в растворе является  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ( $K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$ ). В результате её полимеризации с последующим отщеплением молекул воды могут образовываться разнообразные поликремневые кислоты.

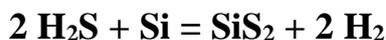
Интересные результаты были получены при изучении взаимодействия  $\text{SiO}_2$  с водяным паром при высоких температурах (400–700 °С) и давлениях (5–500 атм). В зависимости от плотности пара существуют три основных типа такого взаимодействия. До 0,05 г/см<sup>3</sup> реакция идёт с образованием в газовой фазе  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (т.е.  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), в интервале 0,1–0,45 образуется  $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$  (т.е.  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), а выше 0,65 г/см<sup>3</sup> —  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (т.е.  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Природные формы кремнезёма с содержанием  $n \gg m$  встречаются в виде неорганических образований — кремня, опала, трепела и др., а также остатков панцирей некогда живших мельчайших морских организмов — диатомита (“инфузорной земли”). На чрезвычайной пористости трепелов и диатомитов основано их применение для изготовления динамита, для очистки масел и в качестве изоляционного материала. Кремень является одним из важнейших в истории человечества минералов, так как он служил основным материалом для производства орудий труда в каменном веке и затем на протяжении многих столетий с ним было неразрывно связано получение огня. Получаемая из кремневой кислоты аморфная двуокись кремния (“белая сажа”) находит использование в резиновой промышленности, а также при производстве смазок, красок и лаков.

Образование пероксидных соединений для кремния не характерно, и производные надкислот этого элемента не получены. Вместе с тем известны продукты

присоединения перекиси водорода к  $\text{SiO}_2$  и солям кремневой кислоты, например  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вещество это представляет собой белый порошок, легко растворимый в воде.

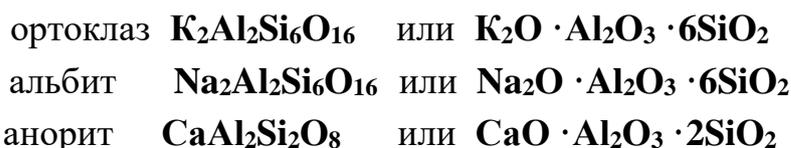
В противоположность широко распространённым кислородным производным кремния, его сернистые соединения в природе не встречаются. Теплота образования  $\text{SiS}_2$  из элементов равна 208 кДж/моль. Кремнийдисульфид может быть получен при 1300 °С по реакции:



и выделяется в виде белых шелковистых игл (т. пл. 1090, т. кип. 1130 °С). Иглы эти слагаются из полимерных цепей. Водой  $\text{SiS}_2$  разлагается на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , а с растворимыми сульфидами образует соли тиокремневой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiS}_3$ ). Как и в случае углерода, эфиры тиокремневой кислоты известны и для её орто-формы [например,  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ ]. Взаимодействием  $\text{SiS}_2$  с избытком Si (в вакууме при 850 °С) может быть получен односернистый кремний  $(\text{SiS})_n$ , представляющий собой жёлтые иглы, разлагающиеся водой с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2$ .

Соли кремневых кислот известны для гидратных форм с самыми различными значениями  $n$  и  $m$ . Продуктами полного или частичного замещения в них водорода на те или иные металлы являются так называемые простые силикаты. Примером их может быть минерал асбест ( $\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$  или  $3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Значительно более распространены в природе сложные силикаты, производящиеся главным образом от кислот общей формулы  $x\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Важнейшими соединениями этого типа являются *алюмосиликаты* (где Э — Al), особенно относящихся к группе полевых шпатов, на долю которых приходится более половины массы земной коры. Минералы:



могут быть названы в качестве основных их представителей.

В зависимости от типа исходного гидрата кремнезёма простые силикаты иногда подразделяются на метасиликаты (производные  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), ортосиликаты (производные  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) и силикаты с иным соотношением  $n$  и  $m$ . Важным простым силикатом является тальк ( $\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  или  $3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ). Обладающий очень высокой механической прочностью зелёный минерал нефрит ( $\text{Ca}_2\text{Э}_5\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$  или  $2\text{CaO} \cdot 5\text{ЭO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$ , где Э — Mg и Fe в переменных количествах) нередко применялся в каменном веке для изготовления орудий труда.

К весьма распространённым алюмосиликатам относятся, в частности, минералы группы слюд, например мусковит (калийная слюда) —  $\text{K}_2\text{H}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$  или

$K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . Большое техническое значение имеет алюмосиликат нефелин ( $Na_2Al_2Si_2O_8$  или  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), используемый для комплексной выработки из него глинозёма ( $Al_2O_3$ ), соды и цемента.

Драгоценным камнем является топаз  $[Al(F,OH)]_2SiO_4$ , кристаллы которого могут обладать разнообразной окраской светлых оттенков и достигать иногда гигантских размеров (масса наибольшего равнялась 117 кг).

Горные породы очень часто представляют собой смеси различных минералов, что заметно уже по их внешнему виду. Например, гранит состоит из смеси кристаллов кварца, полевых шпатов и слюд, причём общее содержание  $SiO_2$  в нём составляет около 70%.

Интересную особую группу алюмосиликатов образуют *цеолиты*, состав которых может быть выражен формулой  $M_xЭ_yO_{2y} \cdot nH_2O$ , где  $M$  — Ca, Na (реже Ba, Sr, K), а  $Э$  — Si, Al в переменных соотношениях. Они обладают рыхлой кристаллической структурой, образованной имеющими общие атомы кислорода тетраэдрами  $SiO_4$  и  $AlO_4$ , в пустотах которой располагаются катионы  $M$  и молекулы воды. Цеолиты способны обменивать содержащуюся в них воду на другие жидкости (спирт, аммиак и т. п.), а катионы  $M$  — на различные другие катионы. В отличие от конституционной (т. е. входящей в основной состав вещества) воды асбеста, талька, мусковита и ряда других минералов, т. н. цеолитная вода ведёт себя, как сорбированная. При осторожном нагревании цеолитов она удаляется постепенно, причём даже полное обезвоживание не ведёт к разрушению основной структуры минерала.

Важной разновидностью цеолитов являются т. н. молекулярные сита, характеризующиеся наличием узких сквозных пустот в их структуре. Природные цеолиты этого типа встречаются редко, и обычно их вырабатывают искусственно (из  $Na_2SiO_3$ ,  $NaAlO_2$  и  $NaOH$ ). Получаемые кристаллы имеют однородные по размерам отверстия диаметром большей частью от 300 до 1300 пм и активно сорбируют молекулы (особенно полярные), которые могут в эти отверстия войти. Например, молекулярное сито с диаметром отверстий 350 пм поглощает  $H_2$ ,  $O_2$  и  $N_2$ , но практически не поглощает Ar или  $CH_4$ . Подобное же различие при больших размерах отверстий проявляется и по отношению к сложным молекулам. Тем самым создаётся возможность избирательного извлечения некоторых веществ из смесей, их освобождения от вредных примесей и т. п. В частности, молекулярными ситами пользуются для осушки некоторых газов и жидкостей. Они применяются также в качестве ионообменников и носителей катализаторов.

Пространственное строение многих силикатов было изучено с помощью рентгеновских лучей. При этом выяснилось, что все исследованные структуры могут быть классифицированы с разбивкой на сравнительно небольшое число типов, отличающихся друг от друга характером сочетания тетраэдрических ионов  $SiO_4^{4-}$ .

Некоторые из таких типов включают в себя простейшие силикатные анионы. Сюда относятся прежде всего случаи заполнения узлов пространственной решётки индивидуальными ионами  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Второй тип характеризуется наличием в узлах решётки ионов  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  (образованных двумя тетраэдрами  $\text{SiO}_4^{4-}$  с одним общим углом), остальные — наличием в узлах решётки циклических ионов  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$  или  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  (образованных тетраэдрами  $\text{SiO}_4^{4-}$  с двумя общими углами у каждого из них).

Другие типы силикатных структур могут быть названы групповыми, так как они состоят из теоретически бесконечного числа тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Такие сочетания могут иметь характер простой цепи, двойной цепи или плоскости. Наконец, существуют типы, представляющие собой объёмную структуру. Во всех подобных решётках часть ионов  $\text{Si}^{4+}$  может быть заменена на ионы  $\text{Al}^{3+}$  и др., а часть ионов  $\text{O}^{2-}$  на ионы  $\text{OH}^-$  и др. Вместе с тем часть входящих в состав силиката ионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и др.) может располагаться между цепями или плоскостями, а также в промежутках трёхмерной структуры.

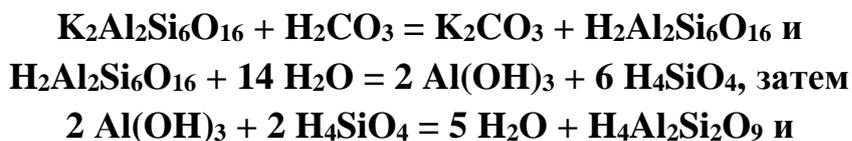
Нагреванием силицидов Ca, Mg и Li в парах серы были синтезированы некоторые простые тиосиликаты этих металлов —  $\text{CaSiS}_3$ ,  $\text{CaSi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiS}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiS}_4$  (синтезирован также  $\text{Ca}_2\text{SiSe}_4$ ). Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, легко подвергающиеся гидролизу.

Под совместным действием различных природных факторов, главным образом воды и углекислого газа, природные силикаты, алюмосиликаты и т. п. на земной поверхности постепенно разрушаются (“выветриваются”), причём растворимые продукты уносятся водой в океан, а нерастворимые частично отлагаются на месте, частично оседают в руслах рек или выносятся в море. Основными нерастворимыми продуктами распада наиболее распространённых в природе алюмосиликатов являются кварц ( $\text{SiO}_2$ ), оседающий в виде песка, и каолин ( $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), представляющий собой основу обычных глин (окрашенных в бурый цвет примесями железа), а в более чистом состоянии образующий иногда залежи белой глины. Процесс выветривания алюмосиликата может быть изображён следующей схемой:



Песок и глина создают минеральную основу всех видов почв. Характер последних зависит в основном от условий температуры и влажности данной местности.

В действительности процесс проходит, по-видимому, через следующие стадии:



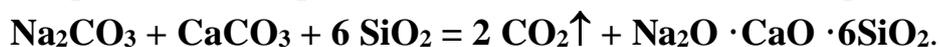


Уравнения показывают, что под действием угольной (или какой-либо другой) кислоты и воды первоначально происходит полное разрушение алюмосиликата, после чего из остатков формируется каолин и постепенно выкристаллизовывается кварц.

Из получаемых искусственно нерастворимых в воде силикатов наиболее важным является стекло, известное человечеству ещё с глубокой древности.

Состав “нормального” стекла выражается формулой  $\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14}$  или  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Довольно близко к этому составу подходит обычное оконное стекло. Путём частичной замены Na, Ca и Si на другие элементы удаётся получать различные специальные сорта, характеризующиеся теми или иными требуемыми для отдельных применений качествами.

Основными продуктами стекольного производства являются сода, известняк и песок. Процесс образования “нормального” стекла может быть выражен уравнением:



Смесь исходных веществ нагревают приблизительно до 1500 °С и выдерживают расплавленную массу до полного удаления газов, после чего она пускается в дальнейшую переработку.

Хотя стекло в целом практически нерастворимо, однако вода частично разлагает его с поверхности, вымывая преимущественно натрий. Подобно воде действуют и кислоты (кроме плавиковой) — стекло, находящееся некоторое время в соприкосновении с водой или кислотами, дальше практически не разрушается ими. Напротив, из-за сильного преобладания  $\text{SiO}_2$  в составе стекла действие на него щелочей имеет длительный характер. Поэтому хранящиеся в стеклянных сосудах жидкости обычно содержат примеси растворимых силикатов.

При выработке стекла соду нередко заменяют более дешевой смесью сульфата натрия и угля. В этом случае идёт реакция:



Реакция взаимодействия “нормального” стекла с HF может быть выражена схемой:



Аналогично идёт реакция и при действии HF на другие стёкла, а также природные силикаты. Из последних наиболее близки по составу к стеклам некоторые вулканические лавы.

Стёкла иенское и пирекс характеризуются большой устойчивостью по отношению к действию воды и кислот, а также сравнительно малыми (особенно пирекс) коэффициентами расширения, вследствие чего они хорошо переносят нагревание. Из них изготавливают высококачественную химическую посуду для лабораторий. Так как стекло типа пирекс отличается также большой механической прочностью, из него в

настоящее время делают не только предметы домашнего обихода, но и сосуды для промышленного проведения химических реакций. Ввиду малого коэффициента расширения сосуда эти можно нагревать непосредственно на открытом огне.

Анализ бесцветного и прозрачного древнеегипетского стекла (около 1500 лет до н. э.) дал следующие результаты (в вес. %):  $\text{SiO}_2$ —63,4;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 22,4;  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,8;  $\text{CaO}$  — 7,8;  $\text{MgO}$  — 4,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,7;  $\text{MnO}$  — следы. Стекло было известно в Египте ещё за 1500 лет до н. э.

Примеси различного типа придают стеклу различные цвета. Так соли двухвалентного железа сообщают стеклу зеленую окраску (“бутылочное стекло”). Для её уничтожения обычно добавляют Se, растворы которого в стекле имеют розовый цвет.

Иногда примеси искусственно вводят для получения цветного стекла. Так, соединения кобальта окрашивают стекло в синий цвет,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — в изумрудно-зелёный, соединения марганца — в фиолетовый и т. д. В других случаях добиваются изменения каких-либо специальных свойств стекла. Например, стекло, содержащее в своём составе  $\text{CdO}$ , задерживает нейтроны,  $\text{PbO}$  — рентгеновские лучи, а оксиды ванадия — ультрафиолетовые лучи.

Последние в большей части задерживаются и обычным оконным стеклом, что является его существенным недостатком, так как ультрафиолетовые лучи уничтожают бактерии и оказывают благотворное влияние на человеческий организм. Поэтому большое гигиеническое значение имела бы замена обычного оконного (и электролампового) стекла “увиолевым”, пропускающим ультрафиолетовые лучи. Попыты получения такого стекла уже были проведены, однако выработка его так и не налажена.

Исследования при помощи рентгеновских лучей показали, что стеклообразное состояние вещества (подобно жидкому) отличается от кристаллического неполной упорядоченностью взаимного расположения отдельных элементов пространственной решётки. Поэтому стекло, в противоположность кристаллу, не обладает определённой температурой плавления, а в процессе плавления размягчается постепенно.

В быстро охлаждённом стекле возникают сильные внутренние напряжения, вследствие чего оно легко трескается. Поэтому готовые стеклянные изделия выдерживают в специальных печах, где они подвергаются постепенному охлаждению. Будучи застывшей смесью различных силикатов, стекло при обычных условиях выработки не выделяет их в кристаллическом состоянии и потому остаётся прозрачным. В уже охладившемся стекле процесс кристаллизации идёт настолько медленно, что наблюдать его результаты можно лишь на некоторых старинных изделиях. Однако если нагреть стекло, не доводя его до размягчения, и достаточно

долго выдержать при этой температуре, то в результате сильного ускорения процесса кристаллизации происходит выделение кристаллов отдельных силикатов, и стекло становится непрозрачным. Этим иногда пользуются при изготовлении стеклянных изделий, но в большинстве случаев для получения непрозрачных (“молочных”) стёкол специально вводят в расплавленную массу некоторые легко выкристаллизовывающиеся материалы (апатит, криолит и др.).

Путём проводимой в определённых условиях кристаллизации некоторых стёкол могут быть получены материалы, характеризующиеся равномерной тонкозернистой структурой образующихся кристаллов, спаянных друг с другом плёнками незакристаллизованного стекла. Такие ситаллы, сочетающие в себе полезные свойства и кристаллов, и стекла, обладают очень высокой механической прочностью. Интересно, что прочность костей человека обусловлена подобной же двухфазностью их структуры, слагающейся из мелких кристаллов апатита, спаянных органическим веществом (коллагеном).

Ситаллы являются ценным материалом для разнообразных строительных работ. Весьма важно то обстоятельство, что исходным сырьём для их получения могут служить металлургические шлаки.

Получаемая продуванием сквозь жидкую стеклянную массу водяного пара (под давлением) стеклянная вата является прекрасным теплоизоляционным материалом. Этим же качеством, а также звуконепроницаемостью и большой механической прочностью обладает “пеностекло”. Оно образуется при постепенном нагревании до 700—800 °С смеси стеклянного порошка со способными выделять газы веществами и представляет собой как бы налитую газом стеклянную губку с плотностью 0,2—0,5 г/см<sup>3</sup>.

Из получаемых на специальных машинах очень тонких (диаметром до долей микрона) стеклянных нитей выделывают ткани, которые используются для ряда технических целей и изготовления спецодежды. Стеклянное волокно обладает высокой удельной прочностью на разрыв, которая тем выше, чем оно тоньше. Даже у “толстых” волокон диаметром 50 мк (что примерно равно диаметру человеческого волоса) она превышает прочность и естественных (хлопок, шерсть), и искусственных (вискоза, капрон) волокнистых материалов. В сочетании с синтетическими полимерами стеклянное волокно даёт легко формуемые при получении материалы (“стеклопластики”), которые примерно в четыре раза легче стали, но могут превосходить её по прочности и практически не подвергаются атмосферной коррозии.

Если стеклянная нить покрыта тончайшим слоем иного стекла с подходяще подобранным показателем преломления, то поступающий в неё с одного конца свет практически без изменения доходит до другого конца. Как бы ни была нить изогнута,

закручена и т. д., свет не может из неё “вырваться”, так как постоянно испытывает полное внутреннее отражение. Пучки таких нитей образуют световоды, которые начинают находить использование в самых разнообразных областях. Например, освещая какой-либо труднодоступный объект через часть нитей гибкого световода, можно через другую часть нитей того же световода получить изображение этого объекта. Основанная на свойствах световодов (стеклянных и пластмассовых) волоконная оптика является одним из важных достижений современной техники.

Из стёкол общего типа  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$  кислотной обработкой могут быть вымыты окислы щелочного металла и бора, причём образуется пористое стекло, сохраняющее форму исходного. Диаметр пор в таком стекле (состоящем после обработки примерно на 96% из  $\text{SiO}_2$ ) может равняться 1500—2000 пм. Подобно цеолитам, оно обладает большой сорбционной активностью.

Сравнительно недавно началось производство кварцевого стекла, представляющего собой по химическому составу почти чистый кремнезём ( $\text{SiO}_2$ ). Процесс его выработки в принципе несложен, так как заключается просто в плавлении кварца (обычно — горного хрусталя). Однако поддержание необходимой для этого высокой температуры связано с рядом технических трудностей, обуславливающих высокую стоимость кварцевых изделий.

Плотность кварцевого стекла равна  $2,2 \text{ г/см}^3$ , т. е. она меньше, чем у всех кристаллических модификаций кремнезёма. Выше  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  кварцевое стекло начинает заметно пропускать водород и гелий, а выше  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  — и другие газы. Интересной особенностью плавленого кварца является почти полное отсутствие у него упругого последействия, вследствие чего нити и спирали из этого материала незаменимы в производстве ряда точных измерительных приборов.

Наиболее ценным преимуществом кварцевого стекла перед обычным является примерно в 15 раз меньший и почти не изменяющийся с температурой коэффициент термического расширения. Благодаря этому кварцевая посуда переносит без растрескивания весьма резкие изменения температуры: её можно, например, нагреть до красного каления и тотчас опустить в воду. С другой стороны, кварцевое стекло почти вовсе не задерживает ультрафиолетовые лучи и поэтому применяется в аппаратах для их получения. Если плавленый кварц окрасить солями никеля, то получается чёрное стекло, задерживающее все видимые лучи, но пропускающее ультрафиолетовые. Вода и кислоты (кроме  $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) практически не действуют на кварцевое стекло, тогда как щёлочи довольно легко его разъедают. Другим недостатком кварцевого стекла является его большая по сравнению с обычным хрупкость.

Галогениды кремния имеют общую формулу  $\text{Si}\Gamma_4$  и могут быть получены прямым синтезом по схеме:



Фтор реагирует легко, остальные галогены — лишь при нагревании. Все галогениды  $\text{Si}\Gamma_4$  бесцветны. При обычных условиях  $\text{SiF}_4$  газообразен,  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiBr}_4$  представляют собой жидкости,  $\text{SiI}_4$  — твёрдое тело.

Из химических свойств галогенидов кремния наиболее характерно для них энергичное взаимодействие с водой по схеме:



Для Cl, Br и I равновесие практически нацело смещено вправо, тогда как для F реакция заметно обратима. Вследствие образования при гидролизе твёрдых частиц  $\text{SiO}_2$  (точнее,  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) пары галогенидов кремния дымят во влажном воздухе.

#### Некоторые константы галогенидов кремния:

	$\text{SiF}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SiBr}_4$	$\text{SiI}_4$
Теплота образования, кДж/моль ······	161	685	460	200
$d(\text{Si}\Gamma)$ , пм ·····················	155	201	215	243
Температура плавления, °С ···········	−90(давл.)	−68	+5	122
Температура кипения, °С ···········	−95(давл.)	+57	153	29

Значительные количества  $\text{SiF}_4$  получаются как побочный продукт суперфосфатного производства. Фтористый кремний весьма ядовит.

Хлористый кремний получают обычно, действуя хлором на раскаленную смесь  $\text{SiO}_2$  и угля:



Взаимодействие его при нагревании с оксидами некоторых металлов идёт аналогично реакции с водой (и в отдельных случаях протекает весьма энергично). Например, реакция с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  идёт по схеме:



Обмен хлора на кислород происходит также и при взаимодействии  $\text{SiCl}_4$  с оксидами некоторых неметаллов. Например, четырёххлористый кремний переводит  $\text{P}_2\text{O}_5$  в  $\text{POCl}_3$ , а  $\text{SO}_3$  в  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ . Интересно, что с металлическим натрием  $\text{SiCl}_4$  реагирует (с образованием  $\text{NaCl}$  и выделением аморфного кремния) только при температуре красного каления, тогда как в случаях  $\text{SiBr}_4$  и  $\text{SiI}_4$  аналогичная реакция протекает значительно легче. Особым свойством  $\text{SiI}_4$  является легкая воспламеняемость его нагретых паров на воздухе.

К  $\text{SiI}_4$  близок по свойствам роданид кремния —  $\text{Si}(\text{NCS})_4$ , который может быть получен взаимодействием  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{Pb}(\text{NCS})_2$  в бензольном растворе. Вещество это представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 146, т. кип. 313 °С), под действием воды легко разлагающиеся. Интересно, что в молекуле  $\text{Si}(\text{NCS})_4$  группировка  $\text{Si}-\text{N}=\text{C}$  имеет, по-видимому, линейную структуру, тогда как для молекулы  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  даётся  $\angle\text{SiNC} = 146^\circ$  при длинах связей  $d(\text{SiN}) = 169$ ,  $d(\text{NC}) = 121$ ,  $d(\text{CO}) = 116$  пм.

Бромистый и йодистый кремний удобнее получать взаимодействием газообразных  $\text{HBr}$  или  $\text{HI}$  с парами  $\text{SiCl}_4$  при нагревании. Если обмен хлора на бром или иод провести не нацело, образуются смешанные галогениды кремния —  $\text{SiCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SiClBr}_3$ ,  $\text{SiCl}_3\text{I}$  и др. Взаимодействием  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SbF}_3$  при нагревании можно получить аналогичные фторохлориды —  $\text{SiFCl}_3$ ,  $\text{SiF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiF}_3\text{Cl}$ . При высоких температурах устанавливается некоторое равновесное соотношение между молекулами разного типа. Например, при нагревании  $\text{SiF}_2\text{Br}_2$  до 700 °С в смеси одновременно содержатся:  $\text{SiBr}_4$  (4%),  $\text{SiFBr}_3$  (25),  $\text{SiF}_2\text{Br}_2$  (40),  $\text{SiF}_3\text{Br}$  (23),  $\text{SiF}_4$  (8%). Свойства смешанных производных являются обычно промежуточными по отношению к свойствам соответствующих простых галогенидов.

Кроме простейших галогенидов  $\text{SiF}_4$ , для кремния известны галогенидные производные  $\text{Si}_2\text{F}_6$ . Общим способом их образования является взаимодействие при высокой температуре паров  $\text{SiF}_4$  и аморфного  $\text{Si}$  по обратимой реакции



Галогениды  $\text{Si}_2\text{F}_6$  представляют собой бесцветные жидкие или твёрдые вещества. Наиболее изученным их представителем является  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (т.пл. 3, т. кип. 147 °С):  $d(\text{SiSi}) = 234$  пм,  $d(\text{SiCl}) = 202$  пм,  $\angle\text{ClSiCl} = 110^\circ$ . Известен аналогичный бромид. Для хлора и брома известны соединения с более длинными цепями атомов кремния вплоть до  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  (т.пл. 318 °С) и  $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ . Были описаны также продукты состава  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  (вязкая жидкость),  $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$  (пластическая масса) и  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ . Последний имеет бициклическое строение типа  $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Si}_4\text{Cl}_8$  и представляет собой жёлтую вазелиноподобную массу.

Все сложные галогениды кремния легко разлагаются водой с образованием в конечном счёте  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и соответствующей галогенводородной кислоты. При проведении реакции на холоду и без избытка воды могут быть выделены неустойчивые промежуточные продукты гидролиза, ещё сохраняющие связи  $\text{Si}-\text{Si}$  в своём составе. Так,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  даёт в этих условиях силикощавелевую кислоту  $(\text{SiOOH})_2$ , которая выделяется в виде белого порошка, нерастворимого в воде и не обладающего кислотными свойствами. При трении или нагревании она легко разлагается со взрывом, а в щелочах растворяется с выделением водорода. Взаимодействием  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  с жидким аммиаком было получено имидное производное состава  $\text{Si}_2(\text{NH})_3$ , термическое

разложение которого при умеренном нагревании (ниже 500 °С) ведёт к образованию белого рентгеноаморфного нитрида состава SiN.

При нагревании выше 1000 °С порошкообразного кремния в парах SiГ<sub>4</sub> протекает обратимая реакция



сопровождающаяся отложением кремния на более холодных частях аппаратуры, т.е. имеющая транспортный характер. Реакция может использоваться для получения чистого кремния.

Для газообразных молекул SiГ<sub>2</sub> даются следующие теплоты образования из элементов (кДж/моль): 619 (F), 42 (Br), -79 (I). Кремнийфторид был получен взаимодействием SiF<sub>4</sub> с кремнием при 1150 °С и низком давлении (0,1-0,2 мм. рт. ст.). Продолжительности жизни индивидуальных молекул SiF<sub>2</sub> [ d(SiF) = 159 пм, ∠FSiF = 101° ] гораздо выше, чем у молекул галогенкарбенов. При их полимеризации образуется белая или желтоватая каучукоподобная масса (SiF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, нерастворимая в органических растворителях и разлагаемая водой. Из продуктов её термического разложения при 300 °С, помимо Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> были выделены Si<sub>3</sub>F<sub>8</sub> (т. пл. -1, т. кип. 42 °С), Si<sub>4</sub>F<sub>10</sub> (т. пл. 67, т. кип. 85 °С) и другие члены вплоть до Si<sub>14</sub>F<sub>30</sub>. На воздухе они самовоспламеняются.

Жёлто-коричневый (SiBr)<sub>n</sub> может быть получен восстановлением растворённого в эфире SiBr<sub>4</sub> магнием, а аналогичный по составу (SiCl)<sub>n</sub> — взаимодействием силицида магния с ICl. Оба моногалогенида кремния нерастворимы в бензоле, а водой разлагаются. Структура их отвечает “паркету” из шестичленных колец. Были описаны также (SiF)<sub>n</sub> и (SiI)<sub>n</sub>.

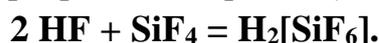
Выше 380 °С (SiCl)<sub>n</sub> начинает отщеплять летучие хлориды кремния, постепенно приобретая красную окраску, а выше 550 °С превращается в почти не содержащую хлора тёмно-зелёную массу, обладающую металлическим блеском и рентгеноаморфную. Кристаллизация её наступает лишь при выдерживании выше 800 °С.

Известны и некоторые производные, отвечающие кислотной функции Si(OH)<sub>4</sub>. Лучше других изучен кремнийтетраацетат — Si(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>, представляющий собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 110 °С), разлагающееся при нагревании выше 160 °С, растворимое в ацетоне и бензоле, но тотчас подвергающееся гидролизу под действием воды.

Белый кристаллический кремнийтетразид — Si(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub> — весьма взрывчат. Нитрат и перхлорат кремния в индивидуальном состоянии не получены, но были выделены в виде взрывчатых двойных соединений состава Si(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N и Si(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 2CH<sub>3</sub>CN.

Из фосфатов кремния наиболее изучено производное состава  $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , известное в двух формах — низкотемпературной (ниже  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) и высокотемпературной (т. пл.  $1290\text{ }^\circ\text{C}$ ). Последняя не разлагается не только водой, но и плавиковой кислотой. С химической точки зрения вещество такого состава может быть или метафосфатом силицила —  $\text{SiO}(\text{PO}_3)_2$ , или пиррофосфатом кремния —  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ . Возможно, что одна из этих формул отвечает высокотемпературной форме, а другая — низкотемпературной. Был получен также нормальный ортофосфат кремния —  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ . Он обладает значительной твёрдостью и не разлагается кислотами (в том числе и плавиковой).

При взаимодействии  $\text{SiF}_4$  с плавиковой кислотой образуется комплексная фторокремневая (иначе кремнефтористоводородная) кислота:



Безводная  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  не существует. Напротив, в водном растворе она устойчива и является сильной двухосновной кислотой.

Для реакции образования  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в разбавленных водных растворах  $K = \frac{[\text{SiF}_6^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{SiF}_4][\text{F}^-]^2} = 7 \cdot 10^{-7}$ . Её 13,3%-ный раствор перегоняется без разложения, а охлаждением крепких водных растворов она может быть выделена в виде малоустойчивых кристаллогидратов. Кислотные свойства  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  выражены сильнее, чем у серной кислоты, — её степень диссоциации в 0,1 н. растворе составляет около 75%. Аналогичные  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  комплексные кислоты других галогенов не образуются. Особое положение фтора связано, по-видимому, со значительно меньшим объёмом  $\text{F}^-$  по сравнению с  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ . Ядерное расстояние  $\text{Si}-\text{F}$  в ионе  $\text{SiF}_6^{2-}$  равно 169 пм, а эффективный радиус этого иона оценивается в 240 пм.

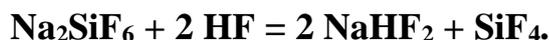
Большинство солей этой кислоты (кремнефтористых или фторосиликатов) бесцветно и хорошо растворимо в воде. Из производных обычных металлов наиболее труднорастворимы соли калия и особенно бария.

При накаливании фторосиликаты разлагаются на  $\text{SiF}_4$  и соответствующий фтористый металл. Так, термическая диссоциация по схеме:



становится заметной примерно с  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Интересно, что термический распад  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  идёт, по-видимому, с промежуточным образованием  $\text{K}_3\text{SiF}_7$ . Фторосиликаты  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$  разлагаются на  $\text{SiF}_4$  и  $\text{MF}_2$  соответственно при  $370$ ,  $420$  и  $560\text{ }^\circ\text{C}$ .

Аналогично термическому протекает распад фторосиликатов и при растворении их в жидком  $\text{HF}$ . Реакция идёт по схеме:



Аммиаком фторосиликаты разрушаются с выделением свободной кремневой кислоты по схеме:



Подобным же образом идёт процесс и под действием сильных щелочей (NaOH или KOH), но в этом случае при избытке щёлочи образуется силикат соответствующего металла, и поэтому осадок кремневой кислоты не выпадает.

Вследствие образования  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  приводившаяся ранее общая схема гидролиза галогенидов кремния для  $\text{SiF}_4$  является несколько более сложной и выражается уравнением:



Таким путём обычно и получают кремнефтористоводородную кислоту. Образование  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  всегда имеет место также при взаимодействии раствора HF с  $\text{SiO}_2$  или стеклом.

Свободная  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  используется для фторирования воды и в пивоварении (как дезинфицирующее средство), а малорастворимые фторосиликаты Na (0,7 вес. %) и Ba (0,01 %) — для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Малой растворимостью  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,2%) иногда пользуются для получения свободных кислот (например,  $\text{HClO}_3$ ) исходя из их калийных солей. Легкорастворимые фторосиликаты Mg, Zn и Al под техническим названием “флюаты” находят применение в строительном деле (для придания водонепроницаемости цементированной поверхности).

Водородные соединения кремния (кремневодороды или *силаны*) получают в смеси друг с другом и с водородом при действии разбавленной HCl на силицид магния ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ). По своему составу и структурным формулам кремневодороды ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  и т. д. вплоть до последнего известного члена —  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$ ) аналогичны углеводородам ряда метана. Большое сходство наблюдается и в отношении физических свойств: подобно углеводородам, силаны бесцветны, первые члены гомологического ряда при обычных условиях газообразны, следующие представляют собой жидкости. Напротив, общая химическая характеристика обоих классов соединений различна: в противоположность инертным углеводородам силаны весьма реакционноспособны. В частности, на воздухе они легко воспламеняются и сгорают до  $\text{SiO}_2$  и воды, причём горение сопровождается очень большим выделением тепла (1425 кДж/моль  $\text{SiH}_4$ ).

Устойчивость силанов уменьшается по мере увеличения числа атомов кремния в молекуле. В том же направлении уменьшаются и их относительные количества, получающиеся при взаимодействии  $\text{Mg}_2\text{Si}$  с кислотой или раствором  $\text{NH}_4\text{Br}$  в жидком аммиаке (последний способ даёт значительно лучший выход силанов). Путём сильного охлаждения газовой смеси и её фракционной перегонки в отсутствие воздуха были выделены отдельные кремневодороды вплоть до  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$ . Некоторые константы первых членов ряда приводятся ниже:



Температура плавления, °С ······ -185 -132 -117 -86

Температура кипения, °С ······ -112 -14 +53 107

Тетрасилан был получен в двух изомерных формах (аналогичных нормальному бутану и изобутану).

Все силаны обладают характерным запахом и сильно ядовиты. При нагревании высшие члены ряда распадаются с образованием  $(\text{SiH})_x$ ,  $\text{SiH}_4$  и  $\text{H}_2$ . Окислителями силаны переводятся в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ . Со свободными галогенами они реагируют аналогично углеводородам, последовательно обменивая на галоген один атом водорода за другим. С галогеноводородами (например,  $\text{HCl}$ ) в присутствии катализатора ( $\text{AlCl}_3$ ) идёт при нагревании подобная же (но не имеющая аналогии в химии углерода) реакция обмена водорода на галоген по схеме:



С концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  силаны (подобно углеводородам) не реагируют. Они хорошо растворимы в органических растворителях, но почти нерастворимы в воде. Последняя разлагает их по схеме:



Однако с тщательно очищенной водой в кварцевых сосудах реакция идёт настолько медленно, что остаётся практически незаметной. В присутствии следов кислот, и особенно щелочей, она значительно ускоряется, и при обычных условиях вода разлагает за сутки уже около 20% исходного количества  $\text{SiH}_4$ .

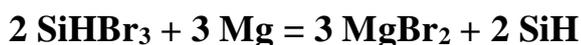
Силан является эндотермичным соединением (теплота его образования из элементов равна  $-33$  кДж/моль). До  $450$  °С он термически устойчив, а при дальнейшем нагревании начинает постепенно разлагаться на элементы. Молекула  $\text{SiH}_4$  представляет собой правильный тетраэдр с атомом кремния в центре [ $d(\text{SiH}_4) = 148$  пм].

В молекуле дисилана  $d(\text{SiH}) = 149$ ,  $d(\text{SiSi}) = 233$  пм. Термический распад  $\text{Si}_2\text{H}_6$  начинается уже выше  $300$  °С. Интересно, что дисилан реагирует с  $\text{CCl}_4$ , тогда как силан с ним не взаимодействует. Это указывает, по-видимому, на неполную экранированность кремния в дисилане.

Непредельным углеводородам формально аналогичны гидриды кремния типов  $(\text{SiH}_2)_n$  и  $(\text{SiH})_n$ . Полисилан —  $(\text{SiH}_2)_n$  — образуется при растворении  $\text{CaSi}$  безводной уксусной кислотой. Он представляет собой светло-коричневое твёрдое вещество, нерастворимое в обычных растворителях и самовоспламеняющееся на воздухе. При нагревании до  $380$  °С  $(\text{SiH}_2)_n$  разлагается с выделением кремния и смеси летучих силанов, а водой по схеме:

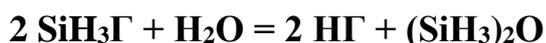


Более или менее близкие по составу  $(\text{SiH})_n$  образуются при термическом распаде летучих силанов. По свойствам они промежуточны между  $(\text{SiH}_2)_n$  и элементарным кремнием. Синтетически  $(\text{SiH})_n$  может быть получен по схеме:



(реакция проводится в абсолютном эфире при полном исключении кислорода). Получаемый  $(\text{SiH})_n$  представляет собой жёлтое хрупкое рентгеноаморфное вещество.

Путём гидролиза частично галогенозамещённых кремневодородов был получен ряд производных кремния, называемых силоксанами и характеризующихся наличием в молекуле группировок  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Простейшим их представителем является  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ , который может быть получен по схеме:



Аналогичные простым эфирам силоксаны представляют собой газообразные или жидкие вещества, быстро разлагаемые щелочами и медленно (с образованием промежуточных продуктов) — водой.

Примером более сложного силоксана может служить продукт гидролиза силикохлороформа по схеме:



Полисилоксан  $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_n$  представляет собой белое твёрдое вещество, структура которого строится из соединённых связями  $\text{Si}-\text{Si}$  колец, образованных группами  $\text{SiH}$  и атомами кислорода. При нагревании до  $500^\circ\text{C}$  он медленно отщепляет водород, давая в конечном счёте оксид кремния простейшей формулы  $\text{Si}_2\text{O}_3$ .

Для кремния известно большое число различных *кремнийорганических* соединений. В качестве простейшего их представителя можно рассматривать силлилметил —  $\text{H}_3\text{SiCH}_3$ , который представляет собой бесцветный газ (т. кип.  $-57^\circ\text{C}$ ). В отличие от этана и дисилана, молекула его полярна ( $\mu = 0,73$ ). Некоторые кремнийорганические соединения во многом аналогичны соответствующим производным углерода. Например, этиловые эфиры ортокремневой и ортоугольной кислот  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$  и  $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  представляют собой бесцветные жидкости, кипящие соответственно при  $166$  и  $158^\circ\text{C}$ . Кипячением первого из этих соединений с водой может быть получен коллоидный раствор  $\text{SiO}_2$ , свободный от электролитов.

Кремнийорганические соединения, как правило, устойчивы на воздухе и нерастворимы в воде. Синтез высокомолекулярных производных со скелетом из группировок  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  (т. н. *силиконов*) открыл возможность их широкого практического использования.

Свойства построенных по типу





полимерных молекул определяются в основном отношением числа органических радикалов (R) к числу атомов кремния: при  $R:Si > 2$  получаются вязкие жидкости, при  $R:Si \approx 2$  — эластичные каучукоподобные массы, а при  $R:Si < 2$  — твёрдые вещества с различной степенью жёсткости. Изменяя природу радикалов R, можно осуществлять тонкие вариации свойств. Силиконы с  $R:Si > 2$  используются, например, как смазки (почти не изменяющие свою вязкость в широком интервале температур), с  $R:Si \approx 2$  — при изготовлении резин специального назначения (в частности, термо- и морозостойких), с  $R:Si < 2$  — для создания лаковых покрытий и пластических масс.

Ниже сопоставлены средние длины и энергии связей в соединениях кремния:

Связь	Si–Si	Si–H	Si–O	Si–S	Si–N	Si–C	Si–F	Si–Cl	Si–Br	Si–I
Длина, пм	234	148	164	215	174	187	158	203	217	244
Энергия, кДж/моль	220	345	450	265	320	315	565	410	310	235

Следует отметить, что литературные данные по энергиям рассматриваемых связей иногда сильно расходятся.

Приведённые выше средние длины связей Si–Э, как правило, меньше сумм соответствующих ковалентных радиусов. Обусловлено это, по-видимому, полярным характером рассматриваемых связей. Зависимость сокращения ядерных расстояний от расчётных полярностей связей имеет довольно закономерный характер.

Существенное отличие химии кремния от химии углерода обусловлено прежде всего относительно малой прочностью связей Si–Si. Поэтому цепочки из атомов Si разрываются гораздо легче, чем углеродные, особенно если имеется возможность образования наиболее характерной для кремния связи с кислородом. Прямым следствием является резкое уменьшение числа устойчивых кремниевых соединений по сравнению с углеродными. Последнее в свою очередь косвенно отражается на сравнительном многообразии органического и минерального мира: в то время как отдельных видов живых организмов описано более миллиона, различных минералов известно около трёх тысяч.

Большая устойчивость связи Si–O налагает свой отпечаток на всю химию кремния. В противоположность углероду, для которого единственной гидратной формой высшего окисла является угольная кислота, для кремния известен ряд производных от самых различных гидратов кремнезёма. Само многообразие этих производных — природных силикатов — обусловлено именно прочностью связи Si–O–Si, играющей в

химии кремния такую же основную роль, как связь С–С в органической химии. На современном этапе своего развития неорганическая химия кремния находится ещё в зачаточном состоянии. Впоследствии она, вероятно, выделится в отдельную область, настолько же важную для геологии, насколько важна органическая химия для биологии.

Общее направление круговорота С и Si в природе прямо противоположно: для углерода характерно постепенное связывание CO<sub>2</sub> с образованием солей H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, для кремния — разрушение солей кремневых кислот (природных силикатов) с выделением свободного кремнезёма.

### ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ.

Содержание элементов этой подгруппы в земной коре по ряду германий ( $2 \cdot 10^{-4}$ ) — олово ( $6 \cdot 10^{-4}$ ) — свинец ( $1 \cdot 10^{-4}\%$ ) изменяется лишь незначительно.

Германий принадлежит к весьма рассеянным элементам, и образование рудных скоплений для него не характерно. Богатые германием минералы — германит (Cu<sub>2</sub>S · CuS · GeS<sub>2</sub>) и аргиродит (4Ag<sub>2</sub>S · GeS<sub>2</sub>) — встречается редко. Следы германия были обнаружены во всех исследованных силикатах. Значительно большие количества этого элемента (до 1%) содержится иногда в золе каменных и бурых углей.

Основной формой природного олова является минерал касситерит (SnO<sub>2</sub>) или оловянный камень. Разработка оловянных руд рентабельна (т.е. экономически выгодна) уже при содержании в них 0,2 вес. % Sn. Важнейшей рудой свинца является галенит (PbS), иначе свинцовый блеск. Меньшее значение имеет минерал церуссит — PbCO<sub>3</sub>.

Германий был предсказан Д. И. Менделеевым в 1871 г., а открыт в 1886 г. Олово и свинец принадлежат к наиболее давно известным человечеству элементам: египтяне умели выплавлять их из руд более чем за 3000 лет до н. э. В Индии свинец стал известен около 2500 лет, а олово 1500 лет до н. э. Выплавка олова производилась и в древнем Китае.

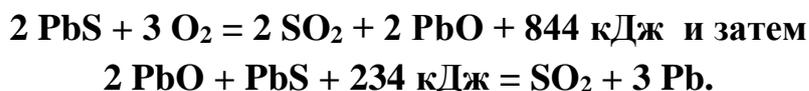
Изотопный состав: германий — 70 (20,5%), 72 (27,4), 73 (7,8), 74 (36,5), 76 (7,8); олово — 112 (0,9%), 114 (0,7), 115 (0,3), 116 (14,2), 117 (7,6), 118 (24,0), 119 (8,6), 120 (33,0), 122 (4,7), 124 (6,0); обыкновенный свинец — 202 (следы), 204 (1,4%), 206 (25,2), 207 (21,7), 208 (51,7).

Среднее содержание элементов подгруппы германия в живых организмах невелико — порядка  $10^{-6}$  вес. %. Однако некоторыми растениями свинец концентрируется настолько, что содержание его может достигать до 3 вес. %. Биологическая роль всех трёх элементов неизвестна, но имеется указание на то, что германий стимулирует деятельность костного мозга и селезёнки. Человеческий организм содержит около

$2 \cdot 10^{-5}$  олова и  $1 \cdot 10^{-4}$  вес. % свинца. Из отдельных частей тела наибольшее содержание Sn — в языке, а Pb — в длинных костях. Средний суточный рацион человека включает в себя около 17 мг Sn и 0,3 мг Pb. Оба элемента выводятся из организма главным образом с калом.

Добыча германия в большом масштабе ещё не производится. Получают его главным образом как побочный продукт при переработке некоторых цинковых руд. Выплавка олова ведётся путём восстановления касситерит углём. Галенит путём прокаливания на воздухе переводят в PbO, после чего полученный оксид восстанавливается до металла.

Из содержащих германий природных материалов выделяют в конечном счёте  $\text{GeO}_2$ , который затем при температурах около  $1000^\circ\text{C}$  восстанавливают водородом до металла. Простейшая схема промышленного восстановления свинца основывается на двух последовательных реакциях:



Очистка свинца может быть осуществлена путём электролиза. Электролитом служит раствор  $\text{PbSiF}_6$ , в качестве анода берётся пластина технического металла, а на катоде осаждается чистый свинец (99,99%).

По физическим свойствам олово и свинец являются типичными металлами, а германий похож скорее на кремний. Некоторые их константы сопоставлены ниже.

	Ge	Sn	Pb
Цвет	серовато-белый	серебристо-белый	голубоватый
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,3	7,3	11,3
Температура плавления °C	937	232	328
Температура кипения °C	2850	2720	1751
Электропроводность (Hg = 1)	0,001	8	5

Твёрдость и хрупкость рассматриваемых элементов быстро уменьшается по ряду Ge–Sn–Pb: германий очень тверд и хрупок, свинец царапается ногтём и прокатывается в тонкие листы. Олово занимает промежуточное положение. Все элементы подгруппы германия легко дают сплавы между собой и со многими другими металлами. В некоторых случаях при сплавлении образуются химические соединения (например, типа  $\text{Mg}_2\text{Э}$ ).

Пары олова и свинца состоят почти исключительно из одноатомных молекул, а у германия (при температурах 1600ч2000 К) содержат также полимеры  $Ge_n$ , где  $n = 2ч7$ . Энергия связи  $GeGe$  в  $Ge_2$  составляет 272 кДж/моль.

Элементарный германий имеет структуру алмаза. Под высокими давлениями германий может существовать в трёх других аллотропных формах. Все они имеют различные кристаллические структуры, повышенную плотность (до  $6,0 \text{ г/см}^3$ ) и значительно лучшую электропроводность. В обычных условиях эти модификации неустойчивы.

Выше  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  германий становится пластичным и поддается механической обработке. Плавление его сопровождается увеличением плотности (на 5%) и электропроводности (примерно в 15 раз). По мере повышения давления температура плавления германия последовательно снижается и при 180 тыс. атм становится равной  $347 \text{ }^\circ\text{C}$ . Электросопротивление чистого германия с повышением давления возрастает (но при 115 тыс. атм. он приобретает свойства металла), а у олова и свинца оно уменьшается.

Для обычной формы олова характерна структура, в которой каждый его атом имеет четырёх соседей на расстояниях 302 пм и ещё двух на расстояниях 318 пм. Для свинца имеет место структура, в которой каждый его атом имеет 12 равноотстоящих на 350 пм соседей. В отличие от германия температуры плавления обоих металлов с повышением давления возрастают (у свинца при 30 тыс. атм. приблизительно до  $520 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Сгибание оловянных палочек сопровождается характерным хрустом, обусловленным трением отдельных кристаллов друг о друга. При нагревании Sn выше  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит укрупнение этих кристаллов (без изменения структуры), сопровождающееся резким ослаблением их сцепления друг с другом. В результате плотность металла падает (от  $7,3$  до  $6,6 \text{ г/см}^3$ ), он становится очень хрупким и его можно легко растереть в мелкий порошок.

Кроме обычного олова известна устойчивая ниже  $+13 \text{ }^\circ\text{C}$  его аллотропическая форма имеющая структуру алмаза [ $d(\text{SnSn}) = 281 \text{ пм}$ ] и представляющая собой серый порошок с плотностью  $5,8 \text{ г/см}^3$ . Теплота перехода в неё обычного олова составляет лишь 2 кДж/моль, а скорость перехода ничтожно мала. Такой переход, сопровождающийся превращением оловянного предмета в серый порошок, при охлаждении олова обычно не происходит. Однако он наблюдается на некоторых старинных сосудах и медалях из олова.

Скорость перехода в серую модификацию несколько зависит от природы примесей (например, цинк её увеличивает, а свинец уменьшает) и сильно повышается с понижением температуры, достигая максимума при  $-33 \text{ }^\circ\text{C}$ . При нахождении Sn в растворе его соли такой переход довольно быстро происходит уже около  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Превращение гораздо легче наступает при соприкосновении обычного олова с уже превращённым. Поэтому возможно “заражение” оловянных предметов друг от друга и распространение таким образом “болезни”, очень метко названной “оловянной чумой”. Последняя нередко наблюдалась в средние века, когда домашняя посуда зажиточных слоёв населения изготовлялась преимущественно из различных сплавов на основе олова. Чаще всего страдали также делавшиеся из довольно чистого олова органические трубы. Из-за разрушения паянных оловом сосудов с жидким топливом в 1912 г. погибла экспедиция Скотта к Южному полюсу. С оловянной чумой приходится особенно считаться при хранении запасов олова.

Кристаллы серого олова могут быть получены из насыщенного раствора в ртути при  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Они обладают полупроводниковыми свойствами и характеризуются особой чувствительностью к инфракрасным лучам (до 15 мк). Добавкой 0,75% германия область практической устойчивости серого олова может быть повышена до  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Все три элемента весьма важны для современной техники. Значительное применение находят также некоторые соединения олова и свинца. Производные свинца сильно ядовиты.

Германий является типичным полупроводником (n-типа с шириной запрещённой зоны 0,75 эВ) и находит разнообразное использование в электротехнике. Наиболее широко он применяется для изготовления выпрямителей переменного тока. Применение это основано на униполярной проводимости, возникающей при контакте между чистым германием и сплавом германия с индием. Ток (поток электронов) проходит в такой установке практически только от германия к сплаву, но не наоборот. Германиевые выпрямители характеризуются чрезвычайно высоким (порядка 98%) коэффициентом полезного действия и очень большим (при правильной эксплуатации) сроком службы. Основным недостатком таких выпрямителей является их чувствительность к нагреванию — выше  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  их эффективность быстро падает.

Важной областью использования германия является инфракрасная оптика, так как лучи с длиной волны больше 2 мк он практически не задерживает. Напротив, в световом и близких к нему диапазонах (0,2 ч 2 мк) германий интенсивно поглощает энергию. Если блестящую металлическую поверхность (которая хорошо хранит тепло, но плохо нагревается) покрыть пленкой германия, то поверхность нагревается гораздо сильнее, чем без плёнки. Сообщалось, что в подготовленной таким образом бочке под действием солнечного света можно получить кипяток.

Для применения германия в качестве полупроводника он должен быть очень чист. Например, содержание As не может превышать  $10^{-7}\%$ , т.е. одного атома As на миллиард атомов германия. Достижение столь высокой чистоты требует прежде

всего тщательной очистки материала, из которого вырабатывается вещество полупроводника. Однако большей частью дополнительной очистке приходится подвергать и само это вещество.

При частичной кристаллизации расплавленного вещества примеси неодинаково распределяются между твёрдой и жидкой фазами. Чаще они концентрируются в расплаве. Если находящийся в тиглоплавкой лодочке расплав последовательно охлаждать с одной стороны, то примеси оттесняются к концу, затвердевающему последним. Удалив затем этот конец слитка, получают вещество более чистое, чем оно было первоначально. При другом, более совершенном варианте — зонной плавке — нагреву до плавления последовательно подвергаются отдельные участки помещённого в тиглоплавкой лодочке вещества, и перемещающаяся зона расплава несёт с собой примеси в один конец слитка. Перед простой направленной кристаллизацией зонная плавка имеет то большое преимущество, что с одним и тем же слитком может быть повторяема многократно, причём процесс этот легко поддаётся автоматизации. Во избежание окисления очищаемого вещества кристаллизацию проводят в вакууме или инертной атмосфере.

На том же принципе основан один из способов выращивания монокристалла. Для этого на поверхность расплава, нагретого чуть выше температуры плавления, помещают кристалл данного вещества, который затем медленно поднимают автоматическим устройством. Таким путём может быть не только очищено исходное вещество, но и получен его монокристалл значительной величины (например, были получены образцы Ge диаметром 5 см и длиной 18 см или Si диаметром 2 см и длиной 24 см).

С помощью рассмотренных методик германий удавалось доводить до чистоты в 10 девяток. Те же методики позволяют решать и очень важную обратную задачу — равномерно распределять в очищенном веществе нужное для успешной работы полупроводника заранее задаваемое количество определённых примесей.

Олово используется главным образом для лужения железа с целью предохранения его от ржавления (белая жёсть для консервной промышленности). Толщина таких оловянных покрытий очень мала — порядка микрон. В виде тонких листков (т. н. станниоля) олово потребляется для изготовления конденсаторов в электротехнической промышленности. Свинец применяется для изготовления аккумуляторных пластин, обкладок электрических кабелей, пуль и дроби, для защиты от рентгеновского излучения и  $\gamma$ -лучей, а также в химической промышленности (трубопроводы и т. д.). Очень большие количества олова и свинца расходуются на изготовление ряда технически важных сплавов.

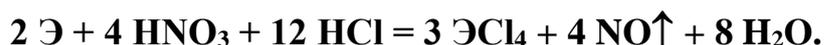
Важнейшими из них являются различные бронзы (сплавы Cu и Sn), сплавы для подшипников (баббиты, изготавливаемые обычно на основе Pb или Sn и содержащие

так же Sb и Cu), типографские сплавы (5—30% Sn, 10—20% Sb, остальное Pb) и обычный “мягкий” припой (30—70% Sn, 70—30% Pb). Его заменителем часто может служить более дешевый сплав состава 90% Pb, 6% Sn, 4% Sb. Большое значение имеют сплавы для подшипников приблизительного состава 98% Pb, 1% Ca, 1% Na.

Ежегодная мировая добыча германия составляет около 100 т. Мировая добыча олова и свинца составляла соответственно (в тысячах тонн): 4 и 30 в 1800 г., 85 и 875 в 1900 г., 166 и 1750 в 1950 г. С тех пор она стабилизировалась примерно на том же уровне.

Летучие соединения свинца окрашивают бесцветное пламя газовой горелки в бледно-синий цвет. Будучи постоянно вводим в организм даже очень небольшими дозами, он накапливается (частично замещая кальций костного скелета), причём ядовитое действие его постоянно усиливается. Свинцовое отравление иногда фигурирует как профессиональная болезнь лиц, постоянно имеющих дело со сплавами или препаратами свинца (например, типографских наборщиков). Первыми симптомами хронического отравления являются образование серой каймы на дёснах и боли в области живота. В дальнейшем развиваются различные расстройства нервной системы. Максимально допустимое содержание Pb в воздухе производственных помещений составляет  $10^{-5}$  мг/л. Острое отравление свинцовыми препаратами вызывает тяжёлые поражения пищеварительного тракта. В качестве средства первой помощи при остром отравлении применяют разбавленный раствор  $H_2SO_4$ .

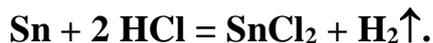
Под действием кислорода воздуха германий и олово не изменяются, а свинец окисляется. Поэтому свинцовые предметы всегда покрыты синевато-серым слоем оксида и не имеют блестящего металлического вида. Плёнка оксида в обычных условиях хорошо предохраняет металл от дальнейшего окисления, но при нагревании оно идёт дальше, и свинец постепенно окисляется нацело. При нагревании на воздухе начинает окисляться и олово. Германий взаимодействует с кислородом лишь выше  $700\text{ }^{\circ}C$ . Все три элемента способны соединяться с галогенами и серой. Вода не действует на германий и олово. Со свинца она постепенно снимает оксидную плёнку и тем самым способствует его дальнейшему окислению. Лучшим растворителем свинца является разбавленная азотная кислота, германия и олова — царская водка. Взаимодействие с ней обоих элементов идёт по схеме:



В ряду напряжений Ge располагается между медью и серебром, а Sn и Pb — непосредственно перед водородом. Поэтому они вытесняются из солей многими металлами (например, цинком).

Отношение элементов подгруппы германия к отдельным кислотам существенно различается. Соляная кислота не действует на германий. Олово лишь очень медленно

растворяется в разбавленной HCl, тогда как с концентрированной легко (особенно при нагревании) идёт реакция по схеме:



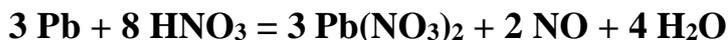
Свинец при взаимодействии с HCl покрывается слоем труднорастворимого PbCl<sub>2</sub>, препятствующим дальнейшему растворению металла. Аналогично идёт взаимодействие и с серной кислотой до тех пор, пока крепость её не превышает 80%. При более высоких концентрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется растворимая кислая соль Pb(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (или комплексная кислота H<sub>2</sub>[Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]), уже не защищающая свинец от дальнейшего действия серной кислоты. На германий разбавленная серная кислота не действует, на Sn — почти не действует. В горячей концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> оба элемента растворяются по схемам:



При действии на германий азотной кислоты образуется осадок гидрата диоксида — хGeO<sub>2</sub> · уH<sub>2</sub>O. Аналогично — по схеме:

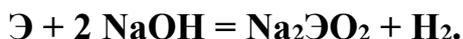


— действует концентрированная кислота и на олово. Напротив, в сильноразбавленной холодной азотной кислоте олово медленно растворяется с образованием Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Водород при этом не выделяется, а идёт на восстановление азотной кислоты. При действии HNO<sub>3</sub> на свинец по реакции:

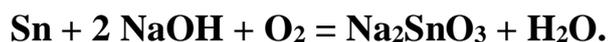


образуется Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Соль эта нерастворима в концентрированной HNO<sub>3</sub> и предохраняет металл от дальнейшего действия кислоты. Напротив, в воде она хорошо растворима, и поэтому в разбавленной азотной кислоте свинец растворяется.

Растворы щелочей на германий почти не действуют (но при одновременном наличии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> он легко растворяется). При отсутствии окислителей олово и свинец медленно растворяются в сильных щелочах по схеме:



Растворимостью олова в щелочах пользуются для снятия его со старых консервных банок, после чего металл выделяют из раствора электролитически. Практически такое растворение (обычно при добавке метанитробензойной кислоты) осуществляется по схеме:



Ввиду высокой стоимости олова его регенерация (обратное получение) имеет большое экономическое значение.

На устойчивость свинца по отношению к воде сильно влияет содержание в последней растворенного углекислого газа. Небольшие его концентрации способствуют устойчивости свинца из-за образования на его поверхности слоя практически нерастворимого PbCO<sub>3</sub>. Напротив, при более высоких концентрациях

CO<sub>2</sub> образуется кислый углекислый свинец Pb(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, переходящий в раствор. Использование содержащей его воды для питья ведёт к постепенному развитию свинцового отравления. В древнем Риме, где для водопроводов применялись свинцовые трубы, такое отравление было, по-видимому, весьма распространённым. На это указывают результаты анализа останков древних римлян.

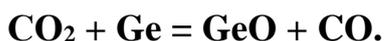
Характерные для германия и его аналогов валентности — 4 и 2. Для германия более типичны те соединения, в которых он четырёхвалентен. При обычных условиях производные четырёхвалентного Sn более устойчивы. Напротив, для свинца значительно более типичны соединения, в которых он двухвалентен.

В связи с этим производные двухвалентных Ge и Sn являются восстановителями (при этом очень сильными), а соединения четырёхвалентного Pb — окислителями (также очень сильными). Но переход от более низкой к более высокой положительной валентности, как правило, легче идёт в щелочной среде, а обратный переход — в кислой. Поэтому восстановительные свойства двухвалентных Ge и Sn в щелочной среде выражены сильнее, чем в кислой, а четырёхвалентный Pb, будучи очень сильным окислителем в кислой среде, в щелочной таковым не является.

Для элементов подгруппы германия известны оксиды типов ЭО и ЭО<sub>2</sub>. При прокаливании на воздухе Ge и Sn образуют их высшие оксиды, а при прокаливании свинца получается низший. Остальные оксиды получают лишь косвенным путём.

Все рассматриваемые оксиды представляют собой твёрдые вещества. Монооксиды германия и олова характеризуются чёрной окраской, PbO — жёлтовато-красной, GeO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub> — белой, PbO<sub>2</sub> — темно-коричневой. В воде они почти нерастворимы.

Монооксид германия может быть получен по протекающей при 700÷900 °С реакции:



При этих температурах он летуч и осаждается на охлаждаемой поверхности в виде аморфного светло-жёлтого порошка. Диоксид германия (т. пл. 1116, т. кип. 1200 °С) является обычным исходным веществом при получении металлического германия. Напротив, SnO<sub>2</sub> (т. пл. 1630 °С) и PbO (т. пл. 886, т. кип. 1580 °С) готовят прокаливанием металлов на воздухе. Монооксид олова получают нагреванием раствора SnCl<sub>2</sub> со щёлочью. В твёрдом состоянии он имеет тенденцию к дисмутации по схеме:



но в жидком (т. пл. 1040 °С) и газообразном (т. кип. 1425 °С) устойчив. Помимо обычной чёрной известны метастабильные синяя и красная формы SnO. Для получения PbO<sub>2</sub> обычно применяется взаимодействие уксуснокислого свинца с белильной известью, протекающее по схеме:



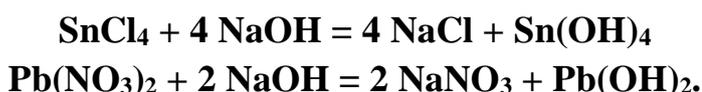
При нагревании  $\text{PbO}_2$  происходит последовательное образование низших оксидов свинца:



Диоксид германия имеет большое значение для промышленности оптического стекла, так как при частичной замене им диоксида кремния получаются очень прозрачные и сильно преломляющие свет стёкла. Диоксид олова используется в керамической промышленности при изготовлении эмалей и глазурей, а также употребляется для получения стекла. Стекло с поверхностным слоем из  $\text{SnO}_2$  обладает полупроводниковой проводимостью. Диоксид свинца (иногда неправильно называемый пероксидом) употребляется в спичечной промышленности. Диоксид олова применяется в стекольном производстве (для получения рубинового стекла) и при ситцепечатании (как восстановитель). Монооксид свинца находит медицинское использование (свинцовый пластырь) и потребляется рядом отраслей промышленности, а также для изготовления в смеси с глицерином замазки для металла, стекла и камня.

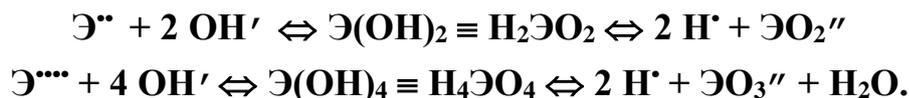
Свинцово-глицериновая замазка готовится тщательным смешиванием хорошо высушенного при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  свинцового глётта с безводным глицерином (в весовом соотношении 5:1). Она схватывается через 30-40 минут и через несколько часов твердеет (вследствие образования глицератов свинца). Получающаяся твёрдая масса газо- и водонепроницаема, обладает механической прочностью и выдерживает нагревание почти до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Подлежащие соединению поверхности следует перед нанесением замазки протереть глицерином.

Так как с водой эти оксиды почти не соединяются, отвечающие им гидроксиды получают обычно действием сильных щелочей на растворы соответствующих солей, например, по реакциям



Они выделяются в виде аморфных осадков белого цвета (кроме бурого  $\text{Pb(OH)}_4$ ). В воде  $\text{Ge(OH)}_4$  заметно растворим, тогда как растворимость остальных очень мала.

По химическим свойствам все эти гидроксиды представляют собой амфотерные соединения. Диссоциация их растворённой части протекает в конечном счёте (если не считаться с её постепенностью) по схемам



Относительная характерность того или иного направления диссоциации отдельных представителей видна из следующего приблизительного сопоставления:

⇐Увеличение кислотных свойств



## Ge(OH)<sub>2</sub> Sn(OH)<sub>2</sub> Pb(OH)<sub>2</sub>

усиление основных свойств⇒

Наиболее отчётливо кислотные свойства выражены у гидроксида германия (IV), который всё же является очень слабой кислотой. Основные свойства наиболее отчётливо выражены у Pb(OH)<sub>2</sub>, который сообщает воде заметную щелочную реакцию.

Ввиду своего амфотерного характера рассматриваемые гидроксиды способны растворяться и в сильных щелочах, и в кислотах. При действии на них щелочей образуются соли типа M<sub>2</sub>ЭO<sub>3</sub> или M<sub>2</sub>ЭO<sub>2</sub>, содержащие Ge, Sn или Pb в составе аниона, а при действии кислот — соли этих элементов с катионами Э<sup>2+</sup> или Э<sup>4+</sup>.

Гидратные формы Э(OH)<sub>2</sub> и Э(OH)<sub>4</sub> являются простейшими. В действительности осадки гидроксидов содержат переменные количества воды, и их состав выражается более общими формулами xЭO · yH<sub>2</sub>O и xЭO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O. Для некоторых гидратных форм известны отвечающие им комплексные соединения. Например, для SnO<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O получены соли комплексной молибдо-оловянной кислоты типа M<sub>8</sub>[Sn(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>], где M — одновалентный металл. Аналогичная гетерополикислота известна и для германия.

В процессе постепенной нейтрализации разбавленных (0,01–0,1 M) кислых растворов солей двухвалентных олова и свинца Sn(OH)<sub>2</sub> (IP = 1 · 10<sup>-26</sup>) и Pb(OH)<sub>2</sub> (IP = 1 · 10<sup>-15</sup>) начинают осаждаться соответственно при pH 2 и 6. Константа первой ступени основной диссоциации Pb(OH)<sub>2</sub> равна 1 · 10<sup>-3</sup>, а кислотной — 1 · 10<sup>-11</sup>, т.е. на каждую диссоциированную по кислотному типу молекулу приходится 100 млн. молекул, диссоциированных по основному типу. Константы второй ступени основной диссоциации (ЭОН' ⇌ Э'' + OH') для Sn(OH)<sub>2</sub> и Pb(OH)<sub>2</sub> равны соответственно 1 · 10<sup>-12</sup> и 2 · 10<sup>-8</sup>. Производящиеся от диоксида германия кислоты имеют две формы — H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> (K<sub>1</sub> = 1 · 10<sup>-9</sup>, K<sub>2</sub> = 2 · 10<sup>-13</sup>) и H<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>11</sub> (K<sub>1</sub> = 6 · 10<sup>-7</sup>, K<sub>2</sub> = 2 · 10<sup>-8</sup>), однако существование второй из них не бесспорно.

Гидрат диоксида олова имеет характер геля. Свежеосаждённый (например, действием NaOH на SnCl<sub>4</sub>) он содержит много воды и при исследовании рентгеновскими лучами не показывает кристаллической структуры. При стоянии над раствором или нагревании происходит его постепенное старение. Процесс заключается в полимеризации молекул xSnO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O, идущий с отщеплением воды. В результате получаются всё более крупные и бедные водой частицы. На известной стадии старения анализ при помощи рентгеновских лучей уже обнаруживает в геле микроструктуру (отвечающую структуре SnO<sub>2</sub>). Подобные гели с ясно выраженной

внутренней кристаллической структурой могут быть получены и непосредственно — они образуются при действии концентрированной  $\text{HNO}_3$  на металлическое олово.

По мере старения геля  $\text{SnO}_2$  идёт изменение не только его физических, но и химических свойств. Различие последних для крайних случаев — свежесосаждённого геля и сильно состарившегося — столь велико, что их приходится рассматривать в отдельности. Свежесосаждённую из солей форму называют обычно  $\alpha$ -оловянной кислотой, а сильно состарившуюся (или полученную действием концентрированной  $\text{HNO}_3$  на олово) —  $\beta$ -оловянной. Тогда как переход  $\alpha$ -формы в  $\beta$ -форму постепенно идёт самопроизвольно, обратный переход может быть осуществлён лишь сплавлением  $\beta$ -формы со щёлочью и последующей обработкой сплава кислотой.

Отношение этих форм к  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$ :

$\alpha$ -Оловянная кислота

При действии концентрированной  $\text{HCl}$  легко растворяется с образованием  $\text{SnCl}_4$

При действии раствора  $\text{KOH}$  (как в крепком, так и разбавленном) легко растворяется с образованием  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ . Соль эта получена и в кристаллическом состоянии ( $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

$\beta$ -Оловянная кислота

Под действием конц.  $\text{HCl}$  заметного изменения с осадком не происходит. При последующем разбавлении водой осадок пептизуется и образуется прозрачный золь. Прибавление к последнему конц.  $\text{HCl}$ , сопровождается коагуляцией и обратным выпадением  $\beta$ -оловянной кислоты в осадок.

В крепком растворе  $\text{KOH}$  не растворяется. При последующем сильном разбавлении водой осадок пептизуется и образует прозрачный золь. Кристаллические соли из последнего получены быть не могут. Упаривание золя ведёт к образованию геля  $\text{SnO}_2$ , содержащего адсорбированную щёлочь.

Гидроксид четырёхвалентного свинца настолько легко теряет воду, что практически нацело переходит в  $\text{PbO}_2$  уже при своём образовании.

Гидроксид двухвалентного германия может быть получен восстановлением фосфористой кислотой раствора  $\text{GeO}_2$  в крепкой  $\text{HCl}$  с последующим осаждением избытком аммиака. Все операции проводятся в атмосфере азота. Выделяется  $\text{Ge}(\text{OH})_2$

в виде рыхлого осадка, цвет которого (белый, жёлтый или красный) зависит от условий получения. Растворимость этого гидроксида в HCl выше, чем в NaOH, т.е. основные её свойства преобладают над кислотными. С помощью инфракрасной спектроскопии было показано, что структура сухого гидроксида двухвалентного германия действительно отвечает формуле  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ . При нагревании до 350 °C она переходит в коричнево-чёрный  $\text{GeO}$ .

От гидрата  $\text{PbO}_2$  как кислоты, и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  как основания, производятся два смешанных оксида свинца —  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  оранжевого цвета и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (сурик) ярко-красного цвета. Первый является свинцовой солью метасвинцовой кислоты ( $\text{H}_2\text{PbO}_3$ ), а второй — ортосвинцовой кислоты ( $\text{H}_4\text{PbO}_4$ ). Таким образом, оба оксида —  $\text{PbPbO}_3$  и  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$  — одновременно содержат в своём составе атомы свинца различной валентности. В воде они практически не растворимы.

Структура обоих промежуточных оксидов свинца может быть обоснована результатами их взаимодействия с разбавленной азотной кислотой. Так, из сурика две трети всего свинца растворяются, переходя в  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , тогда как оставшаяся треть остаётся в виде  $\text{PbO}_2$ . Этим доказывается наличие в молекуле сурика двух атомов двухвалентного свинца и одного атома четырёхвалентного. Аналогично обосновывается и структура плюмбита свинца.

Оба соединения могут быть получены смешиванием щелочных растворов  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_4$ . В присутствии небольших концентраций избыточной щелочи при этом выпадает плюмбит свинца (в виде гидрата  $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), а при её больших концентрациях — сурик. В технике последний получают нагреванием  $\text{PbO}$  на воздухе до 450-500 °C, причём происходит присоединение к  $\text{PbO}$  кислорода. Порошок сурика в смеси с льняным маслом иногда употребляется в качестве замазки для придания стыкам труб газо- и водонепроницаемости.

Соли кислот типа  $\text{H}_2\text{ЭO}_3$  носят названия соответственно *германатов*, *станнатов* и *плюмбатов*. Большинство их бесцветно и малорастворимо в воде. Немногие растворимые соли (Na, K и др.) в растворах сильно гидролизваны. Кристаллический станнат натрия ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) находит применение при крашении тканей.

Кроме солей мета-кислот, производных от гидратной формы  $\text{H}_2\text{ЭO}_3$  (т.е.  $\text{ЭO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), для рассматриваемых элементов известны так же соли, отвечающие орто-кислотам  $\text{H}_4\text{ЭO}_4$  (т.е.  $\text{ЭO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и комплексным гексагидроксо-кислотам  $\text{H}_2[\text{Э}(\text{OH})_6]$  (т.е.  $\text{ЭO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). К солям последнего типа принадлежит станнат натрия ( $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ), равно как и многие другие станнаты. Этот тип соединений является основным (по крайней мере в растворе) также для плюмбатов и германатов. При нагревании до 100–150 °C гидроксосоли обезвоживаются по схеме:



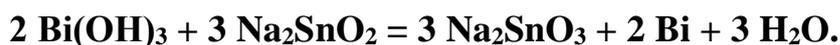
Образующиеся безводные соли, весьма тугоплавки (например,  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  плавится при  $1083\text{ }^\circ\text{C}$ ). Термическое разложение станната калия (в токе сухого азота) протекает по схемам:



Аналогичные соли —  $\text{K}_2\text{PbO}_3$  и  $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_7$  — известны и для свинца. Так как термическая устойчивость многих плюмбатов гораздо выше, чем у  $\text{PbO}_2$ , они могут быть получены накаливанием на воздухе смеси  $\text{PbO}$  с оксидом (или гидроксидом) соответствующего металла.

Крашение тканей из натуральных волокон осуществляется либо непосредственно за счёт прочной адсорбции краски на их поверхности, либо путём отложения частиц краски внутри имеющихся в волокнах пор. Последнее достигается при помощи различных методов. В одних случаях ткань пропитывают коллоидным раствором краски (каковым и является водный раствор многих органических красителей) и затем действием электролитов вызывают коагуляцию этого раствора, в других — ткань пропитывают раствором того или иного вещества, которое само не является краской, но путём соответствующей химической обработки (например, действием окислителей) может быть затем переведено в нерастворимую краску, остающуюся заключённой внутри пор волокна. Тогда эти приёмы неприменимы, пользуются так называемым протравным крашением, при котором на ткани предварительно осаждают вещества, прочно удерживаемые волокнами, с одной стороны, и хорошо адсорбирующие краску — с другой. К подобным веществам относятся многие гидроксиды (в частности,  $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ); в качестве протрав применяют дающие их при гидролизе соли (например,  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ). Искусственные волокна могут быть окрашиваемы в жёлтый цвет уже при их получении.

Соли кислот типа  $\text{H}_2\text{ЭO}_2$  носят название соответственно германитов, станнитов и плюмбитов. По свойствам они в общем похожи на германаты, станнаты и плюмбаты, но значительно менее устойчивы и в растворах гидролизуются ещё сильнее. При действии окислителей они легко переходят в соли соответствующих кислот типа  $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ . Особенно это относится к германитам и станнитам, которые являются очень сильными восстановителями. Напротив, гидроксид трёхвалентного висмута восстанавливается станнитом до металла:



Реакция эта находит использование в аналитической химии.

Для предупреждения гидролиза станнитов растворы их должны содержать избыток щелочи. Если концентрация последней невелика, в растворе медленно идёт реакция распада по схеме:



В результате раствор станита при стоянии (быстрее — при нагревании) приобретает чёрную окраску. В присутствии большого избытка щёлочи реакция распада идёт по схеме:



Вследствие выделения мелкоизмельченного олова раствор при этом направлении процесса окрашивается в чёрный цвет. Аналогичная реакция характерна и для германитов, но в сильнощелочной среде преобладает их распад по схеме:



Основной формой существования германитов, станнитов и плюмбитов в растворах щелочей являются, вероятно,  $\text{M}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ , где М — одновалентный металл. Некоторые станниты этого типа —  $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ ,  $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{OH})_3]_2$  и др. — были выделены в кристаллическом состоянии. Вместе с тем сплавлением  $\text{PbO}$  с  $\text{NaOH}$  был получен плюмбит состава  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  (т. пл.  $820^\circ\text{C}$ ).

Для солей типа  $\text{MH}_2\text{EO}_2$  элементов четвертой группы, вообще говоря, возможна таутомерия по схеме:



В ряду элементов  $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Ge}-\text{Si}-\text{C}$  производным  $\text{Pb}$  (плюмбитами) отвечает первая из этих структур, производным  $\text{C}$  (солям муравьиной кислоты) — вторая. Из промежуточных элементов для  $\text{Si}$  также характерна вторая структура, тогда как для  $\text{Ge}$  и  $\text{Sn}$  вероятно наличие равновесия обеих форм.

Некоторые физические свойства галогенидов  $\text{ЭГ}_4$  сопоставлены ниже:

	$\text{GeF}_4$	$\text{GeCl}_4$	$\text{GeBr}_4$	$\text{GeI}_4$	$\text{SnF}_4$	$\text{SnCl}_4$	$\text{SnBr}_4$	$\text{SnI}_4$	$\text{PbF}_4$	$\text{PbCl}_4$
Теплота образования	1187	539	347	142		527	405		940	330
кДж/моль										
Длина связи, пм	167	211	229	250		228	244	264		243
Энергия связи		335	284	209		343	272	196		
Э-Г, кДж/моль										
Цвет	бесц. в.	бесцв.	бесцв.	крас. н.	бесц. в.	бесцв.	бесцв.	жёл. т.	бесц. в.	жёлт.
Т плавл., °С	-15	-50	+26	147		-33	+30	145	600	-15
Т кип., °С	-37	+83	187	377	705	113	205	344		

В отличие от газообразного при обычных условиях  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{SnF}_4$  и  $\text{PbF}_4$  представляют собой очень гигроскопичные кристаллические вещества. Молекулы остальных рассматриваемых соединений имеют строение правильных тетраэдров с показанными выше ядерными расстояниями.

Тетрафторид германия имеет резкий (типа чесночного) запах и дымит на воздухе. Для него известен бесцветный, очень гигроскопичный кристаллогидрат  $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Тетрахлорид германия почти нерастворим в концентрированной  $\text{HCl}$ , но хорошо растворяется во многих органических растворителях (а также в жидком  $\text{SO}_2$ ). Водой он гидролизуется, а с сухим аммиаком реагирует по схеме:



Красный цвет  $\text{GeI}_4$  при охлаждении до  $-10^\circ\text{C}$  изменяется на оранжевый, а при температуре жидкого воздуха — на бледно-жёлтый. Выше точки плавления начинается распад по схеме:



Акцепторные свойства тетрагалогенидов германия выражены сильнее, чем у соответствующих тетрагалогенидов кремния.

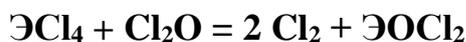
Взаимодействием паров  $\text{GeCl}_4$  с порошком металлического германия при  $430^\circ\text{C}$  был получен бесцветный кристаллический  $\text{Ge}_2\text{Cl}_4$  (т. пл.  $41^\circ\text{C}$ ). Его давление пара при обычных температурах составляет 3 мм рт. ст. Водой  $\text{Ge}_2\text{Cl}_6$  разлагается на  $\text{HCl}$  и нелетучее белое вещество, имеющее состав  $(\text{GeOOH})_2$  аналогичное силикощавелевой кислоте.

Наиболее практически важным из галогенидов  $\text{ЭГ}_4$  является *четырёххлористое олово*, которое было впервые описано Либавием. В технике его обычно получают обработкой использованных жестяных консервных банок сухим хлором. Последний не действует на железо, а покрывающее его тонким слоем олово легко образует  $\text{SnCl}_4$ . Четырёххлористое олово дымит на воздухе (вследствие гидролиза за счёт содержащейся в атмосфере влаги). Оно легко смешивается со многими малополярными растворителями и само является хорошим растворителем для многих неэлектролитов ( $\text{I}_2$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$  и др.). Из водного раствора четырёххлористое олово выделяется обычно (при температурах  $19\text{--}56^\circ\text{C}$ ) в виде бесцветного кристаллогидрата  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Из различных продуктов присоединения к хлорному олову кристаллический  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{OPCl}_3$  (т. пл.  $59^\circ\text{C}$ , т. кип.  $117^\circ\text{C}$ ) интересен тем, что дополняющие координацию  $\text{Sn}$  до октаэдра атомы кислорода находятся в цис-положении друг к другу, т.е. обе молекулы хлороксида фосфора располагаются рядом.

Фторид четырёхвалентного свинца может быть получен действием фтора на  $PbF_2$  при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Он крайне чувствителен к влаге и на воздухе тотчас бурет (переходя в  $PbO_2$ ). Четырёххлористый свинец образуется в результате взаимодействия  $PbO_2$  и крепкой  $HCl$  при охлаждении. Он очень неустойчив и распадается на  $PbCl_2$  и  $Cl_2$  под действием света и в присутствии даже следов влаги. Бромид и иодид четырёхвалентного свинца не получены.

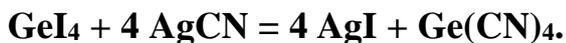
Из производных рассматриваемых элементов, содержащих одновременно кислород и галоген, интересен аналогичный по составу фосгену оксохлорид германия  $GeOCl_2$ . Это бесцветная маслянистая жидкость, нерастворимая в обычных растворителях (т. пл.  $-56\text{ }^\circ\text{C}$ ). Водой  $GeOCl_2$  быстро разлагается с образованием  $Ge(OH)_4$ . Продуктами термического разложения  $GeOCl_2$  являются хлор и  $GeO$ . Последний получается в виде жёлтой модификации, которая выше  $650\text{ }^\circ\text{C}$  переходит в обычную чёрную.

Существование  $GeOCl_2$  было поставлено под сомнение. При этом имеется указание на возможность образования  $GeOF_2$  при взаимодействии  $GeF_4$  с  $SO_2$ , а по схеме:



были получены оксохлориды олова и свинца. Лучше изученный  $SnOCl_2$  представляет собой белый, весьма гигроскопичный порошок, при  $155\text{ }^\circ\text{C}$  разлагающийся на  $SnO_2$  и  $SnCl_4$ . Он тримерен и имеет циклическое строение.

Цианид четырёхвалентного германия был получен по схеме:



Он представляет собой белое твёрдое вещество, при взаимодействии с водой или нагревании выше  $80\text{ }^\circ\text{C}$  разлагающееся. В растворе  $KCN$  могут образовываться ионы  $[Ge(CN)_6]^{4-}$ .

Самым характерным свойством галогенидов  $ЭГ_4$  является их сильно выраженная склонность к реакциям присоединения. Так,  $SnCl_4$  легко образует комплексы с  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , оксидами азота,  $PCl_3$  и т. д., равно как со спиртами, эфирами и многими другими органическими соединениями. Весьма устойчивы соли комплексных кислот типа  $H_2SnГ_6$ . Например, из смеси растворов  $SnCl_4$  и  $NH_4Cl$  кристаллизуется соль состава  $(NH_4)_2[SnCl_6]$ , раствор которой показывает нейтральную реакцию на лакмус. Будучи взята в достаточно высоких концентрациях,  $H_2SnCl_6$  заметно не разлагается даже при кипячении.

Образование в растворе кислот типа  $H_2[ЭГ_6]$  обуславливает неполноту гидролиза галогенидов  $ЭГ_4$ . Так, уравнение гидролиза тетрахлорида олова имеет вид:



Таким образом, гидролизу подвергается лишь одна треть общего количества  $SnCl_4$ , но гидролиз этой трети идёт до свободного основания, т.е. протекает практически нацело.

Для германия (как и для кремния) характерны германофтористоводородная кислота ( $\text{H}_2\text{GeF}_6$ ) и её соли. Например, термически устойчивый  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  (т. пл. 730, т. кип. 835 °С). Германийтетрахлорид не проявляет кислотных свойств в жидком хлористом водороде.

В виде кристаллогидратов были выделены и некоторые свободные комплексные кислоты, например,  $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (т. пл. 20 °С). Для Sn и Pb известны также производные кислот типа  $\text{H}_4[\text{ЭF}_8]$ , например,  $(\text{NH}_4)_4\text{SnF}_8$ . Однако было установлено, что в некоторых из этих соединений истинное координационное число центрального атома равно не восьми, а лишь шести. Так, кристаллы кислых солей типа  $\text{K}_3\text{HЭF}_8$  слагаются из ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{ЭF}_6^{2-}$  и  $\text{HF}_2^-$ . Вместе с тем и для германия и для олова были получены кристаллические производные состава  $4 \text{XeF}_6 \cdot \text{ЭF}_4$ , для которых вероятна структура  $(\text{XeF}_5)_4\text{ЭF}_8$ .

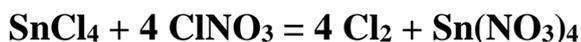
Соли кислородных кислот для четырёхвалентных Ge, Sn и Pb малохарактерны. Получены, в частности, сульфаты  $\text{Э}(\text{SO}_4)_2$  и ацетаты  $\text{Э}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ . Все они легко гидролизуются.

Сульфат четырёхвалентного олова  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$  образуется при взаимодействии Sn с горячей крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из раствора он выделяется в виде бесцветных игл состава  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Константа диссоциации по схеме



равна  $5 \cdot 10^{-3}$ . Жёлтый кристаллический порошок  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  может быть получен электролизом 80%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со свинцовыми электродами. С сульфатами K, Na и некоторых других металлов он образует жёлтые двойные соли состава  $\text{M}_2[\text{Pb}(\text{SO}_4)_3]$ . Водой  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  полностью гидролизуются с выделением  $\text{PbO}_2$ . Аналогичный гидролиз претерпевает  $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ , который может быть получен нагреванием смеси  $\text{GeCl}_4$  с  $\text{SO}_3$  в запаянной трубке.

Взаимодействием  $\text{SnCl}_4$  с  $\text{N}_2\text{O}_5$  был получен нитрат четырёхвалентного олова —  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ . Он представляет собой прозрачные кристаллы (т. пл. 91 °С), способные возгоняться в вакууме. Водой  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  тотчас гидролизуются, в  $\text{CCl}_4$  растворяется без разложения, а углеводороды окисляет. Также используемая для получения этой соли реакция по схеме



интересна как пример взаимодействия разно поляризованных (отрицательно в  $\text{SnCl}_4$  и положительно в  $\text{ClNO}_3$ ) атомов хлора.

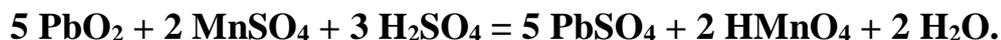
Тетраацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  образуется при действии тёплой уксусной кислоты и хлора на сурик по реакции:



При охлаждении раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  кристаллизуется в виде белых игл (т. пл. 175 °С). Подобный же характер имеют кристаллы  $\text{Ge}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  (т. пл. 156 °С) и

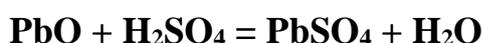
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  (т. пл. 253 °С). Для четырёхвалентного свинца известны соли ряда органических кислот.

Производные четырёхвалентного свинца являются исключительно сильными окислителями (в кислой среде). Так, при кипячении с 30%-ной серной кислотой  $\text{PbO}_2$  окисляет двухвалентный  $\text{Mn}$  до марганцовой кислоты, несмотря на то, что последняя сама является очень сильным окислителем. Реакция идёт по уравнению:

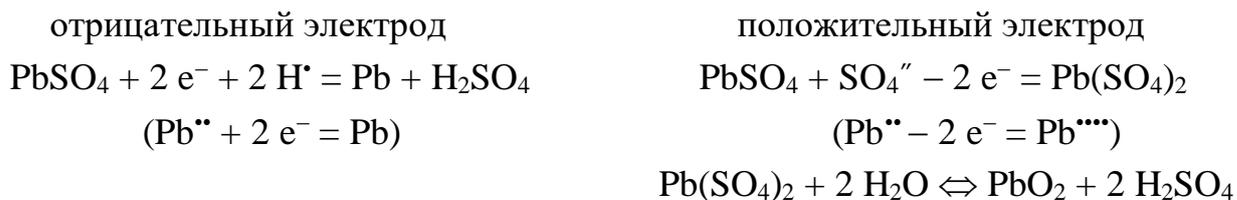


На окислительных свойствах четырёхвалентного свинца основана работа свинцового аккумулятора.

Свинцовый аккумулятор составляется из решетчатых свинцовых пластин, заполненных пастой из  $\text{PbO}$  и воды и опущенных в 30%-ную серную кислоту (с плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>). По реакции

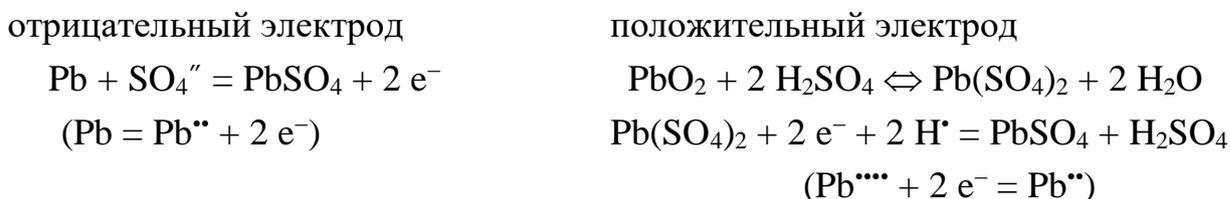


на поверхности пластин образуется слой труднорастворимого сернокислого свинца. Если теперь через всю систему пропускать постоянный электрический ток в определённом направлении, то у пластин идут следующие реакции (*процессы при зарядке*):



Таким образом, при зарядке аккумулятора отрицательные пластины превращаются в губчатую массу металлического свинца, положительные — в  $\text{PbO}_2$ , а концентрация серной кислоты в растворе повышается.

Если оба электрода не соединены друг с другом проводником, аккумулятор может в заряженном виде сохраняться весьма долго. Напротив, при включении их в цепь через последнюю начинает идти электрический ток в обратном направлении. Возникновение тока обусловлено следующими реакциями у электродов (*процессы при разрядке*):

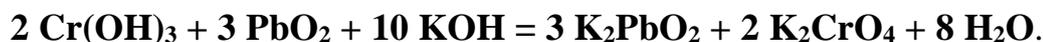


Процессы эти обратны имеющим место при зарядке аккумулятора. Получаемый при разрядке свинцового аккумулятора электрический ток имеет напряжение около 2 В. Соединением ряда таких аккумуляторов друг с другом могут быть образованы батареи, достаточно мощные для обеспечения работы электровозов и т. д.

Интересна реакция плумбодиоксида с хлорноватистой кислотой, протекающая по схеме:



В щелочной среде окислительные свойства  $\text{PbO}_2$  проявляются лишь под действием веществ, способных достаточно легко окисляться. Примером может служить реакция по уравнению:



В противоположность галогенидам ЭГ<sub>4</sub> галогенпроизводные двухвалентных Sn и Pb имеют отчётливо выраженный характер солей. Все они хорошо кристаллизуются, плавятся лишь при сравнительно высоких температурах и подвергаются в растворе значительно меньшему гидролизу, чем соответствующие галогениды ЭГ<sub>4</sub>. Несколько ближе к последним по свойствам малоустойчивые галогениды двухвалентного германия.

В парах  $\text{SnF}_2$ , помимо мономеров, обнаружено наличие димеров и тримеров, а плумбифторид имеет в парах тенденцию к дисмутации по схеме:



Галогениды олова хорошо растворимы в воде (кроме  $\text{SnI}_2$ ), галогениды свинца — плохо. По ряду Cl–Br–I растворимость и тех и других уменьшается.

Расплавом безводного  $\text{SnCl}_2$  пользуются иногда для освобождения черного олова от свинца (по реакции:  $\text{SnCl}_2 + \text{Pb} = \text{PbCl}_2 + \text{Sn}$ ). Оно растворимо в ацетоне (приблизительно 1:2 по массе) и некоторых других органических растворителях (спирт, эфир), а из водных растворов выделяется в виде бесцветного, плавящегося при 40 °С кристаллогидрата  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (“оловянная соль”). Фтористое олово является одной из наиболее эффективных фторирующих добавок в зубные пасты.

Общим способом образования галогенидов двухвалентного германия является реакция по схеме:



Галогениды германия представляют собой бесцветные (кроме жёлтого  $\text{GeI}_2$ ) твёрдые вещества, весьма склонные к дисмутации на  $\text{GeG}_4$  и Ge. По ряду F–Cl–Br–I устойчивость возрастает. Водой они очень сильно гидролизуются.

Термическим разложением  $\text{GeCl}_4$  около 1000 °С был получен коричневый (после очистки — жёлтый) субхлорид германия состава GeCl (точнее,  $\text{GeCl}_{0,9}$ ). Это микрокристаллическое вещество устойчиво в вакууме до 360 °С, а при дальнейшем нагревании подвергается дисмутации на Ge и  $\text{GeCl}_4$ .

Частичное образование аналогичных субгалогенидов Sn и Pb является вероятной причиной растворимости этих металлов в их расплавленных галогенидах ЭГ<sub>2</sub>. Такая растворимость возрастает по ряду галогенидов Cl–Br–I и при повышении температуры.

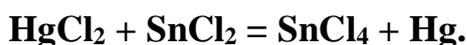
Подобно ЭГ<sub>4</sub>, двухвалентные галогениды Ge, Sn и Pb способны образовывать комплексные соединения, которые, однако, значительно менее устойчивы. Характерны для них комплексы типов M[ЭГ<sub>3</sub>] и M<sub>2</sub>[ЭГ<sub>4</sub>]. В разбавленных растворах все они почти нацело разложены на соответствующие простые ионы. Напротив, в более крепких растворах (или при избытке иона Г<sup>-</sup>) образуется заметное количество комплексных ионов. Этим обусловлена лучшая растворимость галогенидов свинца в крепких растворах галогеноводородных кислот или их солей по сравнению с чистой водой. По структуре интересна двойная соль состава 2SnF<sub>2</sub> · NaF. Её кристаллы содержат анионы [F(SnF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> с фторидными мостиками [d(FSn) = 222 пм] между двумя ионами SnF<sub>2</sub> [d(SnF) = 207 пм].

Почти бесцветный в безводном состоянии K<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> (т. пл. 349 °С), или раствор его в ацетоне, является чувствительным реактивом на влагу, так как под действием воды он тотчас желтеет вследствие разложения с выделением PbI<sub>2</sub>. Константа нестойкости [PbI<sub>3</sub>]<sup>-</sup> равна 2 · 10<sup>-6</sup>.

В связи с ослаблением основных свойств по ряду гидроксидов Pb(OH)<sub>2</sub>–Sn(OH)<sub>2</sub>–Ge(OH)<sub>2</sub> гидролиз производящихся от них солей по этому ряду увеличивается: в то время как соли двухвалентного Pb гидролизованы незначительно, производные двухвалентного Ge в разбавленных растворах разлагаются водой почти нацело. Соли Sn<sup>2+</sup> обладают промежуточными свойствами.

Большинство солей Sn<sup>2+</sup> бесцветно и хорошо растворимо в воде. Производные двухвалентного олова (в ещё большей степени — германия) являются сильными восстановителями. Растворы их постепенно окисляются уже кислородом воздуха.

Наибольшее практическое значение из солей Sn<sup>2+</sup> имеет *хлористое олово* (SnCl<sub>2</sub>). Применяется оно главным образом как восстановитель. Например, соли ртути восстанавливаются им до металла:



Соли кислородных кислот для двухвалентного олова (и германия) малохарактерны. Из них SnSO<sub>4</sub> используется при электролитическом лужении (т. е. покрытии других металлов оловом).

Соли двухвалентного свинца восстановителями не являются. Большинство их бесцветно и малорастворимо в воде. Из часто встречающихся в практике хорошо растворяются только азотнокислая Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и уксуснокислая Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> соли.

Белые игольчатые кристаллы SnSO<sub>4</sub> хорошо растворимы в воде (около 1:2 по массе). Их термическое разложение по схеме SnSO<sub>4</sub> = SnO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> идёт (в атмосфере азота) выше 360 °С. Термическое разложение оксалата олова по схеме:



может служить методом получения его оксида.

Нитрат и ацетат свинца (свинцовый сахар —  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , т. пл.  $58^\circ\text{C}$ ) получают обычно растворением свинца в соответствующих кислотах. Первая из этих солей применяется главным образом как исходный материал для получения других соединений Pb, вторая — в красильном деле и медицине (“свинцовая примочка” и др.). Нитрат свинца в растворе довольно сильно диссоциирован (константа диссоциации иона  $\text{PbNO}_3^+$  равна 0,7), а молекула  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  малодиссоциирована ( $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ ). Пропитанная раствором ацетата свинца и затем высушенная бумага при поджигании не горит, а тлеет, как трут. Расплавленный  $\text{PbCl}_2$  обладает значительной электропроводностью, а при застывании образует роговидную массу (“роговой свинец”).

На галогениды свинца похожи по свойствам бесцветные  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  и  $\text{Pb}(\text{NCS})_2$ . Очень малая растворимость в воде  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{PbCrO}_4$  используется при химических анализах. Хромовокислый свинец применяется также в качестве жёлтой минеральной краски (“хромовая жёлтая”). Цианамид свинца  $\text{PbNCCN}$  находит применение в составах для антикоррозионных покрытий. При нагревании выше  $250^\circ\text{C}$  (в отсутствие воздуха) соль эта разлагается по схеме:



При медленном охлаждении горячего насыщенного (лучше слегка подкисленного) раствора  $\text{PbI}_2$  соль эта выделяется в виде очень красивых золотистых листочков. Йодистый свинец светочувствителен: во влажном воздухе он постепенно разлагается на свету с образованием  $\text{PbO}$  и  $\text{I}_2$ .

Практически важной основной солью двухвалентного свинца долгое время был карбонат приблизительного состава  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , служащий для изготовления белой масляной краски — свинцовых белил. Последние применялись как самостоятельно, так и в смеси с другими красками. Процесс получения основного карбоната свинца детально описан в “Трактате о камнях” Теофраста (315 г. н. э.). Имеется указание на возможность использования этого вещества как исходного сырья для производства искусственного перламутра.

Достоинством свинцовых белил является их большая кроющая способность, серьёзным недостатком — постепенное потемнение окрашенных предметов на содержащем следы  $\text{H}_2\text{S}$  воздухе (каков, в частности, воздух городов) вследствие перехода белого основного карбоната в чёрный  $\text{PbS}$ . Из-за ядовитости свинцовых белил применение их в настоящее время запрещено.

Как свинцовые белила, так и другие масляные краски приготавливаются путём растирания тех или иных окрашенных твёрдых веществ с высыхающими на воздухе растительными маслами (обычно — льняным или конопляным). Высыхание этих масел обусловлено их окислением кислородом воздуха. Оно значительно ускоряется, если в масле присутствуют небольшие количества некоторых оксидов ( $\text{PbO}$ ,  $\text{MnO}_2$  и

др.), служащих катализаторами. Содержащие такие оксиды (“сиккативы”) высыхающее растительное масло называется олифой.

Приготовленная на олифе цветная масляная краска, кроме придающих ей ту или иную окраску веществ (“пигментов”), всегда содержит какой-либо тонкий белый порошок, сообщающий краске непрозрачность и не допускающий образования пор при высыхании масла. Такой “основой” может служить основной карбонат свинца. Он придаёт краске большую кроющую способность, что позволяет довольствоваться нанесением на предмет очень тонкого её слоя.

Почти все картины старых мастеров писаны красками, приготовленными на основе свинцовых белил. Вследствие потемнения с течением времени многие из этих картин уже утратили первоначальные оттенки. Последние часто могут быть восстановлены путём осторожной обработки картин разбавленным раствором перекиси водорода, так как под её действием чёрный PbS переходит в белый PbSO<sub>4</sub>, почти не отличающийся по цвету от основного карбоната свинца.

Отвечающие типам ЭS и ЭS<sub>2</sub> сульфиды могут быть получены (кроме PbS<sub>2</sub>) как сухим путём (из элементов), так и действием сероводорода на содержащие ионы Э<sup>+</sup> или Э<sup>2+</sup> растворы соответствующих солей. В последнем случае образуются осадки следующих цветов:

GeS <sub>2</sub>	SnS <sub>2</sub>	GeS	SnS	PbS
белый	жёлтый	буро-красный	бурый	чёрный

В воде и разбавленных кислотах эти сульфиды практически нерастворимы. Исключение представляет GeS<sub>2</sub>, слегка растворимый в воде и гидролитически разлагающийся ею.

Сульфиды типов ЭS и ЭS<sub>2</sub> существенно отличаются друг от друга по своему отношению к сернистому аммонiu. В то время как на первые он не действует, вторые переводятся им в раствор с образованием аммонийных солей тиогерманиевой (H<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>) и тиололовянной (H<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>) кислот по схеме:



Ввиду неустойчивости этих кислот в свободном состоянии при подкислении растворов их солей происходит отщепление H<sub>2</sub>S и осаждение сульфида ЭS<sub>2</sub>.

Кристаллы PbS (т. пл. 1114 °C) имеют решётку типа NaCl. Подобно металлическому германию, вещество это интенсивно поглощает энергию в световом и близких к нему диапазонах, но практически прозрачно для теплового излучения. Аналоги сернистого свинца — PbSe (т. пл. 1065 °C) и PbTe (т. пл. 924 °C) — обладают полупроводниковыми свойствами, причём селенид свинца очень чувствителен к инфракрасным лучам.

Непосредственное применение из рассмотренных сульфидов находит главным образом кристаллическое SnS<sub>2</sub>, порошок которого под названием “муссивного

золота” входит в состав красок для золочения. Выработку его ведут обычно путём постепенного нагревания до 300 °С смеси амальгамы олова с серным цветом и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , причём  $\text{SnS}_2$  получается в виде золотисто-жёлтых пластинок. Наиболее древнее дошедшее до нас описание муссивного золота содержится в сочинениях китайского химика Ко Хуна.

Соединения с азотом из всех элементов рассматриваемой подгруппы наиболее характерны для германия. Его серый нитрид ( $\text{Ge}_3\text{N}_4$ ) может быть получен действием  $\text{NH}_3$  на металлический германий (или  $\text{GeO}_2$ ) при 700 °С. Вода, щёлочи и разбавленные кислоты на нитрид германия не действуют, а распад его на элементы идёт лишь около 800 °С. Аналогичный по составу коричневатый нитрид олова ( $\text{Sn}_3\text{N}_4$ ) распадается на элементы уже при 360 °С.

Помимо описанного выше, для Ge (и Sn) известен нитрид состава  $\text{Ge}_3\text{N}_2$ , являющийся производным двухвалентного германия. Он представляет собой тёмно-коричневый порошок, легко подвергающийся гидролизу. Распад  $\text{Ge}_3\text{N}_2$  на элементы начинается около 500 °С.

Нитриды Pb неизвестны. Оранжево-красный имид свинца  $\text{PbNH}$  может быть получен взаимодействием  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KNH}_2$  в жидком аммиаке. Вещество это крайне неустойчиво и легко взрывается при нагревании или контакте с жидкой водой. Водяным паром оно разлагается на  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и аммиак.

Несколько особняком в химии Ge, Sn и Pb стоят их *водородные соединения*. Для двухвалентных элементов они не характерны, а для четырёхвалентных устойчивость их по ряду Ge–Sn–Pb уменьшается настолько быстро, что существование  $\text{PbH}_4$  доказано, но свойства его не изучены. Все три гидрида образуются как незначительные примеси к водороду при разложении кислотами сплавов этих элементов с магнием. От водорода они могут быть отделены охлаждением смеси газов жидким воздухом.

Пространственная структура гидридов  $\text{ЭH}_4$  отвечает тетраэдру с атомом Э в центре. По физическим свойствам  $\text{GeH}_4$  и  $\text{SnH}_4$  похожи на аналогичные соединения Si и C. Они также представляют собой бесцветные газы с низкими температурами плавления и кипения, как это видно из приводимого ниже сопоставления:

	$\text{CH}_4$	$\text{SiH}_4$	$\text{GeH}_4$	$\text{SnH}_4$
Теплота образования, кДж/моль	+75	–33	–92	–163
$d(\text{ЭH})$ , пм	109	148	153	170
Энергии связи Э–H, кДж/моль	414	318	309	297
Температура плавления, °С	–184	–185	–166	–146
Температура кипения, °С	–161	–112	–88	–52

При хранении гидриды германия и олова постепенно разлагаются на элементы. Быстро такой распад  $\text{GeH}_4$  идёт около  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $\text{SnH}_4$  — уже около  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Вода, а также разбавленные растворы кислот и щелочей разлагают их сравнительно медленно. Оба гидрида по ядовитости близки к мышьяковистому водороду.

Образование станнометана ( $\text{SnH}_4$ ) может производиться в жестяных консервных банках за счёт действия на их полуду органических кислот содержимого. Возможно, что с этим связаны имеющие иногда место случаи тяжёлых отравлений при употреблении в пищу давно изготовленных консервов. Предельно допустимое содержание в них олова составляет  $0,02\%$ .

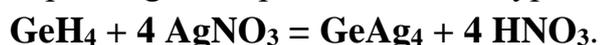
Из гомологов  $\text{SnH}_4$  в очень небольших количествах был получен лишь крайне неустойчивый  $\text{Sn}_2\text{H}_6$ , но свойства его не описаны. Моногерман ( $\text{GeH}_4$ ) может быть получен обработкой  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  раствором бромистого аммония в жидком аммиаке. По отношению к растворам кислот и щелочей он значительно устойчивее силана. Реакция термического разложения моногермана, как и  $\text{SnH}_4$ , является аутокаталитической. Однако энергия её активации гораздо больше, чем у олова ( $213$  в объёме и  $171$  кДж/моль на германии). Поэтому с заметной скоростью реакция протекает лишь при повышенных температурах (примерно с  $220\text{ }^\circ\text{C}$ ). Термическим разложением моногермана могут быть получены тонкие плёнки германия на стекле и других изоляторах, что используется при изготовлении высокоомных электрических сопротивлений.

В отличие от  $\text{CH}_4$  и  $\text{SiH}_4$  моногерман сравнительно легко образует продукты замещения водорода на металл. Так, действием  $\text{GeH}_4$  на раствор металлического натрия (или калия) в жидком аммиаке может быть получен натрийгерманил —  $\text{NaGeH}_3$ . Он представляет собой твёрдое вещество, хорошо растворимое в жидком аммиаке с частичной диссоциацией на  $\text{Na}^+$  и  $\text{GeH}_3^-$ . При  $-33\text{ }^\circ\text{C}$  натрийгерманил постепенно желтеет, а дальнейшее его нагревание вызывает распад по схеме:



В форме желтовато-серого аммиаката  $\text{LiGeH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  получено и аналогичное производное лития.

Из других реакций замещения атомов водорода  $\text{GeH}_4$  на металл интересно взаимодействие его с раствором  $\text{AgNO}_3$  протекающее по уравнению:



Раствор  $\text{AgNO}_3$  разлагает и  $\text{SnH}_4$ . Разрушение последнего быстро протекает также при соприкосновении его с твёрдыми щелочами и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Будучи по атомной структуре непосредственными аналогами  $\text{C}$  и  $\text{Si}$ , элементы подгруппы германия дают в общем соединения тех же типов. Однако свойства этих соединений более или менее закономерно изменяются в связи с изменением химического характера самих элементов.

В частности, по ряду С–Рb уменьшается энергия связей Э–Э: 347 (С–С), 222 (Si–Si), 188(Ge–Ge), 155 кДж/моль(Sn–Sn). С другой стороны, по тому же ряду увеличиваются координационные числа элементов. Например, у фтористых соединений максимальное координационное число углерода составляет четыре (в CF<sub>4</sub>), кремния и германия — шесть (в солях H<sub>2</sub>ЭF<sub>6</sub>). По отношению к более объёмистым галогенам максимальное координационное число кремния (и углерода) не превышает четырёх, у Ge оно возрастает до шести только для хлора, а у Sn и Рb — даже для иода. Как уменьшение устойчивости связей Э–Э, так и повышение координационного числа по ряду С–Рb обусловлены увеличением в том же ряду размеров соответствующих атомов и ионов.

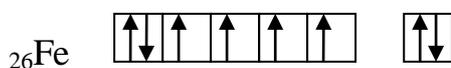
Одинаковость значений валентности и координационного числа углерода имеет большое значение для химии его соединений, так как ведёт к повышению химической устойчивости многих из них. Последнее стоит в связи с тем обстоятельством, что при химических процессах (особенно между молекулами с малополярными связями) первой стадией часто является присоединение одной из реагирующих частиц к другой и лишь вслед за тем идёт обмен атомами (или ионами) с образованием новых соединений. Очевидно, что в тех случаях, когда координационное число элемента совпадает с его валентностью, внутренняя сфера уже заполнена и присоединение к центральному атому какой-либо посторонней молекулы (или иона) затруднено. Комплексообразователь оказывается экранированным, т.е. как бы “защищённым” окружающими его атомами от внешних воздействий, что и ведёт к медленности протекания всего процесса в целом или даже к практически полному его отсутствию, несмотря на то, что по сути дела он должен был бы иметь место. Именно так следует, по-видимому, понимать многие характерные отличия соединений углерода от аналогичных им производных Si, например большую устойчивость CCl<sub>4</sub> по отношению к другим реактивам, легко разлагающим SiCl<sub>4</sub>. Несомненно, что и химическая инертность насыщенных углеводородов в известной степени обусловлена равенством валентности и координационного числа углерода.

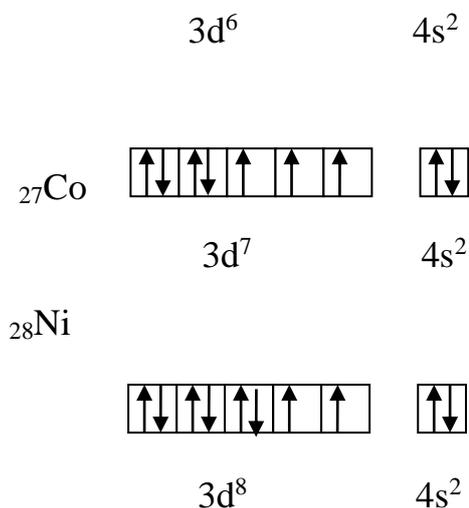
### МОДУЛЬ 13

## ВОСЬМАЯ «Б» ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА

Общая характеристика элементов

Валентные электроны 3d<sup>n</sup> 4s<sup>2</sup> (где n = 6, 7, 8) распределены так:





В ряду Fe—Co—Ni с возрастанием заряда ядра атомов наблюдается уменьшение числа непарных электронов в d-подуровне и увеличение устойчивости низших степеней окисления (+2, +3). Некоторые свойства d-элементов семейства железа приведены в табл. 1. У кобальта — элемента с нечетным порядковым номером — известен один устойчивый изотоп. У железа и никеля — элементов с четными порядковыми номерами — число устойчивых изотопов соответственно три и пять.

Таблица 1

Свойства	Fe	Co	Ni
Атомы:			
Строение внешних электронных слоёв	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
радиус, нм	0,124	0,126	0,124
потенциал ионизации, эВ	7,9	7,86	7,63
Простые вещества:			
плотность, г/см <sup>3</sup>	7,86	8,33	8,90
т. пл., °С	1536	1495	1453
т. кип., °С	3250	3185	3075
стандартный электродный			

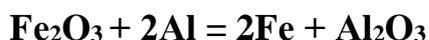
Содержание в земной коре. В земной коре содержится (мас. доли, %): Fe 4,65, Co 2·10<sup>-3</sup>, NiO 0,1. Железо по распространенности занимает четвертое место среди элементов, т.е. после O, Si, Al, и редко встречается в самородном состоянии. Основными рудами для добычи железа являются его оксиды — магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

(FeO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или Fe(FeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пирит FeS<sub>2</sub>. Наиболее важные минералы кобальта и никеля — кобальтин CoAsS (кобальтовый блеск), миллерит NiS, NiAsS (мышьяково-никелевый блеск), CoAs<sub>2</sub> и др.

Получение. Железо может быть получено восстановлением оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водородом при нагревании:



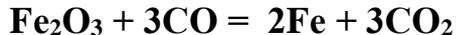
Чистое железо получают и термическим разложением пентакарбо-нила железа Fe(CO)<sub>5</sub> без доступа воздуха при температуре выше 140 °С и электролизом водного раствора FeCl<sub>2</sub> при 30 °С. Технически чистое железо получают алюмо- или кремнийтермическим восстановлением, например:



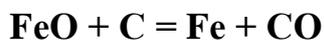
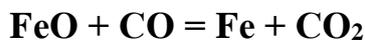
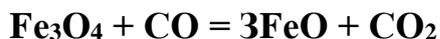
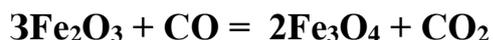
Железо высокой степени чистоты, содержащее 10<sup>-6</sup> % примесей и менее, получают методом зонной плавки.

Выплавку чугуна ведут в доменных печах. Это огромные автоматизированные сооружения, объемом порядка 5000 м<sup>3</sup> и мощностью 4 млн. т чугуна в год.

Восстановление оксидов железа в доменной печи можно выразить суммарным уравнением:



Уголь сгорает преимущественно с образованием СО. Оксиды железа восстанавливаются СО и углем. Важнейшие стадии доменного процесса можно представить уравнениями:



Железо, опускаясь в более горячую часть печи (распар), насыщается углеродом, образуется чугун. Чугун плавится и стекает в нижнюю часть, а шлаки в жидком состоянии скапливаются на поверхности чугуна и предохраняют его от окисления. Доменная печь работает непрерывно. Выплавка чугуна существенно ускоряется и облегчается при вдувании обогащенного кислородом воздуха.

Из чугуна получают сталь. В основе переработки чугуна в сталь лежат методы, позволяющие окислять содержащиеся в чугуне углерод и примеси (фосфор, серу). Более широкое применение нашли мартеновский и бессемеровский (конверторный) методы. Названы эти методы по фамилиям авторов — П. Мартена и Г. Бессемера.

Более совершенным промышленным способом получения стали является плавка в электрических печах.

Стали — это железоуглеродные сплавы, содержащие меньше 2,14% углерода; чугуны содержат более 2,14% углерода. Чугун в обычных условиях не поддается ковке (пластической деформации), но обладает хорошими литейными данными. Он дешевле стали.

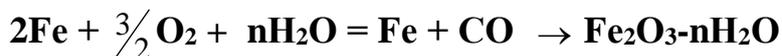
Сталь, содержащая специально введенные элементы, называется легированной сталью, а сами элементы — легирующими элементами. К легирующим элементам, наиболее эффективно изменяющим свойства стали, относят ванадий, вольфрам, молибден, хром, марганец, никель и др.

Металлический кобальт получают восстановлением его оксидов  $H_2$ ,  $C$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  при нагревании, алюмо- и кремнийтермическим методом, разложением карбониллов  $Co_2(CO)_8$ , электролизом водных растворов солей ( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ). При восстановлении оксидов кобальта углеродом (коксом, древесным углем) получают металлический кобальт, загрязненный углеродом или карбидами кобальта. Сырой кобальт очищают плавлением в высоком вакууме, методом зонной плавки или электролитическим рафинированием.

Металлический никель можно получить действием на оксиды никеля при нагревании восстановителями  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $B$  и др. При восстановлении водородом (350 — 400 °C) образуется порошкообразный, но устойчивый металлический  $Ni$ . Алюмо- и кремнийтермическим восстановлением, а также восстановлением углем смеси оксидов никеля и железа получают ферроникель. Металлический никель получают также электролитическим путем.

Простые вещества. Чистые железо, кобальт, никель в компактном состоянии — серебристо-серые металлы, пластичные и прочные; на механические свойства их сильно влияют примеси. Известны многочисленные сплавы железа, кобальта, никеля между собой и с  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Zr$  и др.

В ряду  $Fe — Co — Ni$  химическая активность металлов падает наиболее устойчив к окислителям никель. Железо устойчиво в сухом воздухе и ржавеет во влажном:



Железо высокой степени чистоты приобретает чрезвычайную устойчивость к коррозии. Так, близ Дели в Индии находится знаменитая 10-метровая колонна из железа высокой чистоты. За 3000 лет существования она почти не пострадала от коррозии, несмотря на высокую влажность окружающей среды.

Кобальт и никель устойчивы во влажном воздухе благодаря образованию защитной оксидной пленки. При нагревании железо, кобальт и никель взаимодействуют со многими окислителями. В атмосфере  $\text{O}_2$  железо сгорает до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , кобальт и никель — до  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$ . В мелкодисперсном состоянии эти металлы пирофорны — самовоспламеняются на воздухе. С галогенами при высоких температурах железо образует тригаллиды  $\text{FeG}_3$ ) а кобальт и никель — дигалиды  $\text{CoG}_2$  и  $\text{NiG}_2$ . С серой металлы образуют моносulfиды  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$  и  $\text{NiS}$ , которые хорошо растворимы в жидких металлах и способствуют образованию трещин при кристаллизации. Механические свойства сплавов на основе железа, кобальта и никеля при этом ухудшаются. Высшие сульфиды  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  в контакте с жидким металлом переходят в моносulfиды:

Фосфор, мышьяк, углерод, кремний, бор образуют с Fe, Co и Ni разнообразные по составу соединения: фосфиды, карбиды, силициды.

Отношение к кислотам и щелочам. Соляная и разбавленная серная кислоты окисляют Fe, Co и Ni до Э (II). Концентрированные  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также царская водка окисляют железо до Э (III), а кобальт и никель — до Э (II). Под действием дымящей  $\text{HNO}_3$  на холоде железо, кобальт, никель пассивируются, образуя на поверхности оксидные слои. При 600 °C никель взаимодействует с расплавленными щелочами. Водные растворы щелочей на металлы не действуют.

#### Соединения элементов семейства железа

Оксиды и гидроксиды. Железо, кобальт и никель образуют оксиды ЭО, Э<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и Э<sub>3</sub>О<sub>4</sub> (ЭО·Э<sub>2</sub>А<sub>4</sub>). Наиболее устойчивы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$ . Оксид железа  $\text{FeO}_3$ , оксиды  $\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  неустойчивы.

Гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  образуется в виде желтовато-белого хлопьевидного осадка при взаимодействии солей железа (II) со щелочами без доступа воздуха. На воздухе  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  окисляется до красно-коричневого осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :



При взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  или  $\text{NaClO}$  окисление  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  протекает мгновенно. Гидроксид железа (II) не реагирует со щелочами, но легко взаимодействует с минеральными кислотами с образованием солей.

Гидроксид кобальта (II) существует в виде двух модификаций:  $\alpha$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  имеет вид синего осадка, а  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  — розового. Обе модификации слабо растворимы в воде, но взаимодействуют с горячими концентрированными щелочами и минеральными кислотами. Хлорная или бромная вода, гипохлориты металлов,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и другие окислители взаимодействуют с  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в щелочной среде с образованием  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — соединения черно-коричневого цвета:



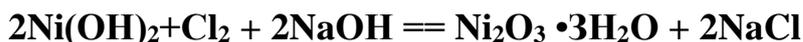
$\text{Co}(\text{OH})_2$  взаимодействует с аммиаком с участием солей аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и без них с образованием аммиакатов, соответственно  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ :



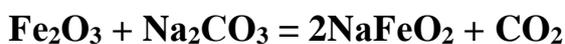
Гидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  получается в виде зеленого осадка при взаимодействии солей  $\text{Ni}(\text{II})$  с щелочами, плохо растворим в воде и концентрированных щелочах, но реагирует с кислотами и  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



В отличие от  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  гидроксид никеля устойчив на воздухе и к действию  $\text{H}_2\text{O}_2$ , окисляется только более энергичными окислителями ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NaOCl}$  и др.) в щелочной среде:



Оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — наиболее устойчивое природное соединение; встречается в виде минерала — красного железняка. При сплавлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со щелочами или содой образуются ферриты  $\text{MFeO}_2$ :



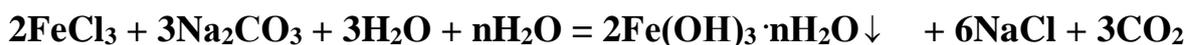
В воде ферриты полностью гидролизуются.

При окислительно-щелочном сплавлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  образуются ферраты:

Ферраты — соли железной кислоты  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ , которая в свободном виде не получена. Соединения железа (VI) проявляют сильные окислительные свойства.

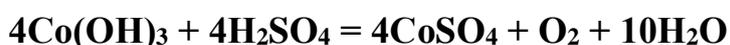
$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (минерал магнетит) трудно растворим в воде и кислотах.

Гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  образуется при обработке солей железа (III) щелочами или карбонатами щелочных металлов при нагревании:



При частичной дегидратации  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  образуется железистая кислота  $\text{HFeO}_2$ .

Оксиды  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  при нагревании превращаются в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (265 °C) и  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  (~ 300 °C), а затем в  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$ . Гидроксиды  $\text{Co}(\text{OH})_3$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  (точнее  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) получают окислением оксидов и гидроксидов кобальта (II) и никеля (II) в щелочной среде хлорной, бромной водой и другими окислителями. Оксиды и гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) плохо растворимы в воде. При взаимодействии с кислотами проявляют окислительные свойства:



Соли железа, кобальта и никеля (II). Большинство солей Fe, Co и Ni растворимы в воде, их растворы окрашены благодаря образованию аквакомплексов в светло-зеленый  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , в розовый  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и в ярко-зеленый  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  цвета. Безводная соль  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — гигроскопичный кристаллический порошок белого цвета. Ее кристаллогидрат  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (железный купорос) бледно-зеленый. Водный раствор  $\text{Fe}_3\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  устойчив в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и служит хорошим восстановителем во многих реакциях, например:



Двойной сульфат железа (II) и аммония (соль Мора)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  представляет собой светлотзеленые кристаллы, растворимые в воде, но труднее окисляющиеся, чем сульфат железа (II). Цианид железа (II) — белый осадок, под действием избытка KCN превращается в гексациано-(II)феррат калия (желтую кровавую соль):



Гексациано-(II)ферраты щелочных и \_щелочно-земельных металлов растворимы в воде и в кислой среде легко окисляются. При обработке их растворов концентрированным раствором  $\text{FeCl}_3$  образуется синий осадок [гексациано-(II)феррат железа — берлинская лазурь]:

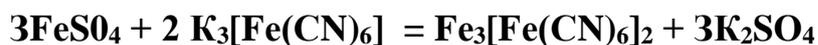


Гексациано-(II)феррат калия — чувствительный реактив на  $\text{Fe}^{3+}$ . Гексациано(II)феррат железа мало растворим в воде; при кипячении с концентрированными щелочами выделяется  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Катион  $\text{Fe}^{3+}$  устойчив, бесцветен, является слабым окислителем. Хлорид железа  $\text{FeCl}_3$  окисляет иодид калия  $\text{KI}$ , но не окисляет  $\text{KBr}$ . При взаимодействии  $\text{FeCl}_3$  с  $\text{KCN}$  образуется интенсивно окрашенное кроваво-красное соединение роданида железа  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Соли железа (III) устойчивы на воздухе, но гидролизуются водой. Из комплексных соединений железа (III) особый интерес представляет гексациано-(III)феррат калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (красная кровяная соль):

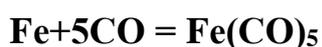


Это токсичные оранжево-красные кристаллы, растворимые в воде. При обработке солей железа (III) раствором красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  получают осадок интенсивно-синего цвета [гексациано-(III)феррат железа — турбуллева синь]:



Красная кровяная соль — реактив на  $\text{Fe}^{2+}$ .

Железо, кобальт и никель — хорошие комплексоробразователи (координационное число 6, см. гл. 9). Для кобальта и никеля распространены и наиболее изучены аммиакаты. Металлы семейства железа сравнительно легко образуют с молекулами  $\text{CO}$  комплексы — карбонилы. Карбонилы кобальта получают при пропускании газа  $\text{CO}$  над тонкоизмельченным металлом при повышенном давлении и температуре. При нормальном давлении эта реакция идет только с никелем и железом:



Карбонилы реакционноспособны и ядовиты.

Образуются, таким образом, четыре вакантные  $sp^3$ -гибридные орбитали. Появляется возможность возникновения  $\sigma$ -связи по донорно-акцепторному механизму за счет перекрывания гибридных валентных орбиталей возбужденного атома  $d$ -металла, в нашем случае никеля, с неподеленной парой электронов оксида  $[\text{CO}]$  —  $[\text{M}-\text{CO}]$ . Атом ( $I$ -металла имеет здесь нулевую степень окисления —  $\text{M}(0)$ ). Карбонильные соединения диамагнитны, следовательно, при их образовании происходит спаривание валентных электронов  $d$ -элемента.

Применение

Сплавы железа являются основным конструкционным материалом и применяются почти во всех отраслях промышленности.

Добавка кобальта к простой углеродистой стали увеличивает ее сопротивление износу. Кроме того, она улучшает и ее режущие свойства. Одним из лучших литых твердых сплавов является «стеллит». Выпускается не менее 40 видов этого сплава. Важную область применения кобальта составляет производство сверхтвердых сплавов, полученных спеканием карбида вольфрама и металлического кобальта. Эти сплавы широко применяются в металлообрабатывающей промышленности и в горном деле для бурения особо твердых пород.

Современная техника моторостроения также нуждается в жаростойких материалах, устойчивых к газовой коррозии. На основе кобальта и хрома был выпущен целый ряд жаропрочных сплавов. Кобальт оказался полезным и в составе массивных магнитов. Известно и большое число кислотоупорных сплавов кобальта с медью, хромом и оловом. Кобальтовое покрытие или электролитический сплав кобальта и никеля очень устойчив, хорошо полируется и имеет красивый вид. Кобальт в настоящее время применяется и как катализатор.

Оксид железа (III) (называемый также железный сурик, охра) применяется как пигмент для приготовления красок. На основе кобальтовых соединений готовятся масляные краски и эмали различных цветов.

Никель оказался самым перспективным металлом для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать разъедающее действие горячих щелочей, фтора, расплавленных солей и т. д. Химическая пассивность никеля при нагревании позволила использовать его в ракетной технике. Более трех четвертей получаемого никеля расходуется электровакуумной техникой. В настоящее время промышленность применяет несколько тысяч видов его сплавов. Так, с медью никель смешивается в любых пропорциях. Прекрасны механические свойства медноникелевых сплавов, известных еще древним металлургам. Никель обладает интересным «отбеливающим» свойством: 20% никеля в сплаве полностью гасят красный цвет меди. Сплав нейзильбер (сплав меди, никеля и 20% цинка) и родственный ему сплав мельхиор (нет цинка, но присутствует 1 % марганца) применяют как в инженерных, так и в декоративных целях. Другой сплав меди (28—30%) и никеля (60—70%) нашел широкое применение в химическом машиностроении. Хорошо известны конструкционные никелевые и нержавеющей хромоникелевые стали. Инконель (сплав никеля, хрома с добавкой титана и других элементов) стал одним из главных материалов ракетной техники. Нихром (15% Cr и

60% Ni) широко используется в электронагревательных приборах. Большое количество никеля используется для никелирования.

Никель — один из лучших катализаторов в органических синтезах. В последние годы в качестве катализатора он проник и в область электрохимических процессов. Наибольшее значение имеет каталитическое окисление водорода в топливных элементах.

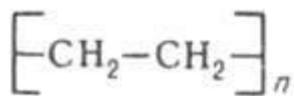
Карбонилы железа, кобальта и никеля растворяются в неводных растворителях и используются в органических синтезах.

## МОДУЛЬ №14

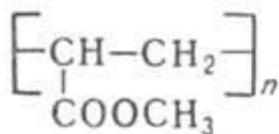
# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Высокомолекулярные соединения** (полимеры), характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких (иногда многих) миллионов. В состав молекул **высокомолекулярных соединений** (макромолекул) входят тысячи атомов, соединенных химическими связями. Любые атом или группа атомов, входящие в состав цепи полимера или олигомера, называются составным звеном. Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера, называется составным повторяющимся звеном. Составное звено, которое образуется из одной молекулы мономера при полимеризации, называется мономерным звеном (ранее иногда называлось элементарным звеном). Например, в полиэтилене  $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]_n$  повторяющееся составное звено -  $\text{CH}_2$ , мономерное -  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

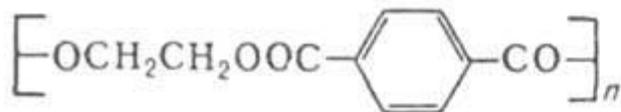
Название линейного полимера образуют прибавлением приставки "поли" (в случае неорганических полимеров - "*катенан*-поли"): а) к названию составного повторяющегося звена, заключенному в скобки (систематические названия); б) к названию мономера, из которого получен полимер (полусистематические названия, которые ИЮПАК рекомендует использовать для обозначения наиболее часто применяемых полимеров). Название составного повторяющегося звена образуют по правилам номенклатуры химической, например (первыми указаны полусистематические названия):



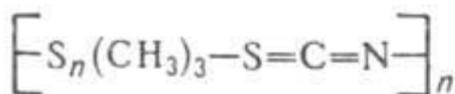
Полиэтилен, поли(метилен)



Полиметилметакрилат, поли[1-(метоксикарбонил)этилен]



Полиэтилентерефталат, поли(оксидиэтиленокситерефталат)



катена - Поли[(триметилолово)-μ-(тиоцианато-S:N)]

## КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

По происхождению **высокомолекулярные соединения** делят на природные, или биополимеры (например, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды), и синтетические (например, полиэтилен, полистирол, феноло-альдегидные смолы). В зависимости от расположения в макромолекуле атомов и атомных групп различают: 1) линейные высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых представляют собой открытую, линейную, цепь (например, каучук натуральный) или вытянутую в линию последовательность циклов (например, целлюлоза; 2) разветвленные высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых имеют форму линейной цепи с ответвлениями (например, амилопектин); 3) сетчатые высокомолекулярные соединения - трехмерные сетки, образованные отрезками высокомолекулярных соединений цепного строения (например, отвержденные феноло-альдегидные смолы, вулканизированный каучук). Макромолекулы одного и того же химического состава могут быть построены из различных стереоизомеров звена. **Высокомолекулярные соединения**, молекулы которых состоят из одинаковых стереоизомеров или из различных стереоизомеров, чередующихся в цепи с определенной периодичностью, называются стереорегулярными. Высокомолекулярные соединения, в которых каждый или некоторые стереоизомеры звена образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах одной макромолекулы, называются стереоблоксополимерами. В нестереорегулярных, или атактических, высокомолекулярных соединениях звенья различной пространственной конфигурации чередуются в цепи произвольно. По химическому составу макромолекулы различают гомополимеры (полимер образован из одного мономера, например полиэтилен) и сополимеры (полимер образован по меньшей мере из двух различных мономеров, например бутадиен-стирольный каучук). Высокомолекулярные соединения, состоящие из одинаковых мономерных звеньев, но различающиеся по молекулярной массе, называются полимергомологами.

Сополимеры в зависимости от характера распределения различных звеньев в макромолекуле делят на регулярные и нерегулярные. В регулярных макромолекулах наблюдается определенная периодичность распределения звеньев. Простейшие примеры – чередующиеся сополимеры стирола с малеиновым ангидридом или некоторых олефинов с акриловыми мономерами, построенные по типу ...АВАВАВАВ..., где А и В - мономерные звенья. Более сложные регулярные последовательности чередования звеньев реализованы, например, в полипептидах - сополимерах α-аминокислот. Для нерегулярных сополимеров характерно случайное, или статистическое (т.е. подчиняющееся определенной статистике, но не регулярное), распределение звеньев; оно наблюдается у многих синтетических сополимеров. В белках нерегулярные последовательности звеньев задаются генетическим кодом и определяют биохимическую и биологическую специфичность этих соединений. Сополимеры, в которых достаточно длинные непрерывные последовательности, образованные каждым из звеньев, сменяют друг друга в пределах макромолекулы, называются блоксополимерами. Последние называются регулярными, если длины блоков и их чередование подчиняются определенной периодичности. При уменьшении длины блоков различие между блоксополимерами и статистическими сополимерами постепенно утрачивается. К внутренним (неконцевым) звеньям макромолекулярной цепи одного химического состава или строения могут быть присоединены одна или несколько цепей другого состава или строения; такие сополимеры называются привитыми.

В зависимости от состава основной (главной) цепи макромолекулы все высокомолекулярные соединения делят на два больших класса: гомоцепные, основные цепи которых построены из одинаковых атомов, и гетероцепные, в основной цепи которых содержатся атомы разных элементов, чаще всего С, N, Si, P. Среди гомоцепных высокомолекулярных соединений наиболее распространены карбоцепные (главные цепи состоят только из атомов углерода), например полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, гуттаперча. Примеры гетероцепных высокомолекулярных соединений - полиэферы (например, полиэтиленоксид, полиэтилентерефталат, поликарбонаты), полиамиды, кремнийорганические полимеры, мочевино-формальдегидные смолы, белки, целлюлоза. Высокомолекулярные соединения, в макромолекулы которых наряду с углеводородными группами входят атомы неорганических элементов, называются элементоорганическими. В полимерах, содержащих атомы металла (напр., Zn, Mg, Cu), обычные ковалентные связи могут сочетаться с координационными. Отдельная группа высокомолекулярных соединений - неорганические полимеры (например, полифосфазены), макромолекулы которых построены из неорганических главных цепей и не содержат органических боковых радикалов (обрамляющих групп).

### **СВОЙСТВА И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Высокомолекулярные соединения обладают специфическим комплексом физико-химических и механических свойств. Важнейшие из них: 1) способность образовывать высокопрочные анизотропные волокна и пленки способность к

большим обратимым, так называемым высокоэластическим, деформациям; 3) способность набухать перед растворением и образовывать высоковязкие растворы. Эти свойства обусловлены высокой молекулярной массой высокомолекулярных соединений, цепным строением макромолекул, их гибкостью и наиболее полно выражены у линейных высокомолекулярных соединений. По мере перехода от линейных цепей к разветвленным, редким трехмерным сеткам и, наконец, к частым сетчатым структурам комплекс характерных свойств высокомолекулярных соединений становится все менее выраженным. Трехмерные высокомолекулярные соединения с очень большой частотой сетки нерастворимы, неплавки и неспособны к высокоэластичным деформациям.

По фазовому состоянию высокомолекулярные соединения могут быть кристаллическими или аморфными. Необходимое условие кристаллизации - регулярность достаточно длинных участков молекулярной цепи. В таких высокомолекулярных соединениях возможно образование разнообразных кристаллических форм (фибрилл, сферолитов, монокристаллов и других, тип которых во многом определяет свойства полимерного материала. Аморфные высокомолекулярные соединения помимо высокоэластического могут находиться в двух других физических состояниях: стеклообразном состоянии и вязкотекучем состоянии. Высокомолекулярные соединения, которые переходят из высокоэластического состояния в стеклообразное при температурах ниже комнатной, относят к эластомерам, при более высокой температуре - к пластикам.

Кристаллические высокомолекулярные соединения обычно являются пластиками. Свойства отдельных высокомолекулярных соединений определяются химическим составом, строением, конформацией и взаимным расположением макромолекул (надмолекулярной структурой). В зависимости от этих факторов свойства высокомолекулярных соединений могут изменяться в широких пределах. Так, цис-1,4-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при температурах около 20°C представляет собой эластичный материал, который ниже -90°C переходит в стеклообразное состояние, тогда как полиметилметакрилат, построенный из более жестких цепей, при температурах около 20°C - твердый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластичное состояние лишь выше 100°C. Целлюлоза - полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями, - вообще не может существовать в высокоэластичном состоянии до температуры ее разложения. Большие различия в свойствах высокомолекулярных соединений могут наблюдаться даже в том случае, когда различия в строении макромолекул на первый взгляд и невелики. Так, изотактический полипропилен - кристаллическое вещество, плавящееся около 175°C, а атактический полипропилен вообще не способен кристаллизоваться и размягчается около -40°C. В данном случае различия в микроструктуре макромолекулярной цепи определяют качественные различия и в характере надмолекулярной структуры.

Высокомолекулярные соединения могут вступать в следующие реакции: 1) соединение макромолекул поперечными химическими связями (так называемое сшивание), происходящее, например, при вулканизации каучуков, отверждении реактопластов, дублинии кож; 2) распад молекулярных цепей на более короткие

фрагменты; 3) реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, при которых изменяется природа боковых функциональных групп, но сохраняются длина и строение скелета основной цепи (так называемые полимераналогичные превращения), например, омыление поливинилацетата с образованием поливинилового спирта; высокомолекулярные соединения, образующиеся в результате таких реакций, называются полимераналогами; 4) внутримолекулярные реакции между функциональными группами одной макромолекулы, например внутримолекулярная циклизация. Гетероцепные высокомолекулярные соединения в отличие от карбоцепных обычно относительно легко гидролизуются. Скорость реакций высокомолекулярных соединений, особенно сетчатых, с низкомолекулярными веществами часто лимитируется скоростью диффузии низкомолекулярного вещества в фазу высокомолекулярного соединения. В кинетической области (например, в разбавленном растворе) скорость взаимодействия макромолекул с низкомолекулярными веществами часто существенно зависит от природы и расположения соседних звеньев относительно реагирующего звена. Это же относится и к внутримолекулярным реакциям между функциональными группами, принадлежащими одной цепи.

Некоторые свойства высокомолекулярных соединений, например растворимость, способность к вязкому течению, стабильность, существенно зависят от небольших количеств примесей или добавок, реагирующих с макромолекулами. Так, чтобы превратить линейный полимер из растворимого в полностью нерастворимый, достаточно одной-двух поперечных связей на одну макромолекулу.

Важнейшие характеристики высокомолекулярных соединений - химический состав, молекулярная масса, ММР, стереохимическое строение, степень разветвленности и гибкость макромолекулярных цепей, распределение по типам функциональности.

### **ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Природные высокомолекулярные соединения, образующиеся в клетках живых организмов в результате биосинтеза, могут быть выделены из растительного и животного сырья с помощью экстрагирования, фракционного осаждения и других методов. Основные пути получения синтетических высокомолекулярных соединений - полимеризация и поликонденсация.

Карбоцепные высокомолекулярные соединения обычно синтезируют полимеризацией мономеров по кратным углерод-углеродным связям. Гетероцепные высокомолекулярные соединения получают поликонденсацией, а также полимеризацией мономеров по кратным гетероатомным связям типа  $C=O$ ,  $N=C-O$ ,  $C \equiv N$  (например, альдегиды, изоцианаты, нитрилы) или с раскрытием гетероциклических группировок (например, окисей олефинов, лактамов).

### **ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Механическая прочность, эластичность, электроизоляционные и другие ценные технические свойства высокомолекулярных соединений обуславливают их широкое применение в различных отраслях народного хозяйства и в быту.

Высокомолекулярные соединения – основа пластических масс, волокон химических, резины, лакокрасочных материалов, клеев. Биополимеры составляют основу всех живых организмов и участвуют во всех процессах жизнедеятельности.

## **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: (ИСТОРИЯ)**

Термин "полимерия" введен в науку Й.Берцелиусом в 1833 для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества одинакового состава имеют различную молекулярную массу, например этилен и бутилен, кислород и озон (таким образом, содержание термина не соответствовало современным представлениям о полимерах). Ряд высокомолекулярных соединений был получен, по-видимому, еще в 1-й половине 19 в. Однако в то время их рассматривали как нежелательные побочные продукты "осмоления". Первые упоминания о синтетических высокомолекулярных соединениях относятся к 1838 (поливинилхлорид) и 1839 (полистирол).

До конца 20-х гг. 20 в. наука о высокомолекулярных соединениях развивалась главным образом в русле интенсивного поиска способов синтеза каучука (Г.Бушарда, У.Тилден, И.Л.Кондаков, С.В.Лебедев. и др.). В 30-х гг. было доказано существование свободнорадикального (Г.Штаудингер и др.) и ионного (Ф.Уитмор и др.) механизмов полимеризации. Большую роль в развитии представлений о поликонденсации сыграли работы У.Карозерса, который ввел в химию высокомолекулярных соединений понятия функциональности мономера, линейной и трехмерной поликонденсации. Он же в 1931 синтезировал совместно с Дж.А.Ньюландом хлоропреновый каучук (неопрен) и в 1937 разработал метод получения полиамида для формования волокна типа найлон.

Автором принципиально новых представлений о высокомолекулярных соединениях как о веществах, построенных из макромолекул, был Штаудингер. Победа его идей (к нач. 40-х гг. 20 в.) привела к тому, что **высокомолекулярные соединения** стали рассматривать как качественно новый объект исследования химии и физики. В 40-60-х гг. значительный вклад в исследование закономерностей поликонденсации, теорию растворов высокомолекулярных соединений и статистическую механику макромолекул внес П.Флори.

Развитие химии и физики высокомолекулярных соединений в бывшем союзе связано с именами: С.С.Медведева, который в 30-х гг. впервые установил свободно-радикальную природу активных центров роста цепи при иницировании полимеризации пероксидами и сформулировал понятие передачи цепи; А.П.Александрова, впервые развившего в 30-х гг. представления о релаксационной природе деформации полимерных тел; В.А.Каргина, установившего в конце 30-х гг. факт термодинамической обратимости растворов полимеров и сформулировавшего систему представлений о трех физических состояниях аморфных высокомолекулярных соединений; К.А.Андрианова, впервые синтезировавшего в 1937 полиорганосилоксаны, и др.

## Полимеры. Общие сведения

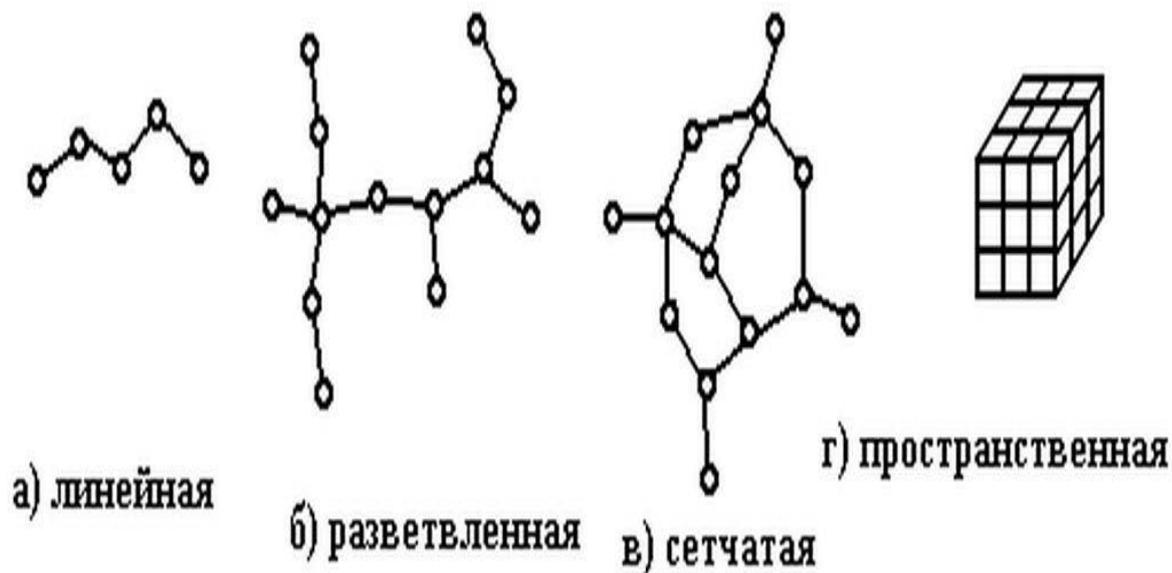
Полимерами называют высокомолекулярные химические соединения (ВМС) вещества, обладающие молекулярной массой от тысяч до нескольких миллионов атомных единиц. Макромолекулы полимеров образуются из огромного количества повторяющихся мономерных звеньев. Свойства полимеров зависят от химической природы мономера, молекулярной массы, методом производства полимера, стереоструктурой молекул (расположением в пространстве) и степенью их разветвленности, а также связей между молекулами различной природы.

Большинство полимеров являются по природе диэлектриками, также имеют низкую теплопроводность и достаточно высокие механические характеристики.

### *Классификация полимеров*

Разделение полимеров на четкие классы – достаточно сложное дело. В современной теории существует несколько подразделений полимерных материалов по видам:

- полимеры могут быть природными или синтетическими, также бывают модифицированные полимеры;
- по типу реакции образования полимеры делятся на полимеризационные и поликонденсационные;
- в зависимости от химического состава полимеры подразделяются на неорганические (например, силиконы), органические полимеры (например, полистирол) и элементоорганические полимеры (например, фторопласты). При этом основной вид используемых полимеров – органические;
- по методу переработки и соответствующему отношению к воздействию на них температуры полимеры делят на термопластичные (термопласты) и термореактивные (реактопласты). Первые способны перерабатываться многократно, вторые – как правило, нет;
- по составу мономерных звеньев полимеры делят на гомополимеры и сополимеры (гетерополимеры);
- также полимеры разделяются по строению главной цепи на гомоцепные и гетероцепные, по пространственному расположению мономерных звеньев на стереорегулярные и атактические (нестереорегулярные), по степени разветвления на линейные, разветвленные, лестничные и сшитые и т.д.



Структура полимеров

### Образование полимеров

В природе биологические полимеры или биополимеры получают естественным путем в процессе жизнедеятельности растительных и животных организмов. Искусственные же полимеры производят как правило нефтехимические и газохимические предприятия путем двух основных видов химических реакций: полимеризации и поликонденсации

Полимеризация – это процесс синтеза полимера путем присоединения повторяющихся цепочек молекул (звеньев) мономера к активному центру роста макромолекулы высокомолекулярного соединения. В упрощенном виде механизм полимеризации можно расписать по следующим стадиям:

- образование центров полимеризации;
- рост макромолекул полимера при присоединения очередных звеньев;
- возникновение новых центров полимеризации на других молекулы и их интенсивный рост;
- возникновение разветвленных молекул полимеров;
- прекращение роста макромолекул.

Обычно полимеризация не возникает при нормальных условиях. Для начала химического процесса [полимеризации](#) на низкомолекулярное сырье оказывают разнообразные методы воздействия в зависимости от каждого конкретного техпроцесса: воздействие светом или другим типом облучением, повышенным давлением, высокими температурами. При этом, наиболее эффективно процесс идет в среде катализатора, подбираемого для каждого конкретного процесса получения определенного полимера персонально. При образовании полимеров при помощи

полимеризации не выделяется побочных веществ реакции, химический состав веществ остается неизменным, но меняется структура связей в веществе.



Завод по производству полиэтилена

*Поликонденсация* – это процесс синтеза полимеров из низкомолекулярных веществ при помощи перегруппировки атомов выделения побочных продуктов поликонденсации. Это могут быть различные низкомолекулярные соединения, например вода. Методом поликонденсации выпускают такие крупнотоннажные полимеры, как полиуретаны, поликарбонаты, фенолоальдегидные смолы.

#### **Основные свойства полимеров**

Строение макромолекул в виде цепи, а также различные типы связей между ними, возникшие при образовании молекул, определяют природу специальных физико-химических характеристик полимеров. Среди них важная особенность к пленко- и волокнообразованию, способности полимеров к вытяжке, прочности в определенных направлениях, эластичности и т.п. Такое строение полимерных молекул определяет тот факт, что вязкость растворов полимеров обычно высока. ВМС могут в высокой степени набухать в жидкостях, при этом образуя несколько видов систем, по свойствам находящихся между твердым жидким агрегатным состояниями.

Количество мономерных звеньев в макромолекулах полимеров и природа звена определяют молекулярную массу всего ВМС. Любой полимер всегда состоит из

множества макромолекул, каждая из которых индивидуальна и отличается от других в том числе по длине цепи. Из-за этого факта молекулярная масса полимеров – всегда примерная средняя величина. Также из описанного следует, что важной характеристикой является молекулярно-массовое распределение (ММР), которое показывает в каком диапазоне молекулярных масс молекулы представлены в конкретном образце полимера. Чем меньше молекулярно-массовое распределение, тем стабильнее свойства полимеров и тем проще описать методики их переработки. Полимеры могут находиться в нескольких агрегатных состояниях, которые отличаются от состояний обычных низкомолекулярных веществ, например в состоянии вязкотекучей жидкости, эластичном состоянии, такие как каучук, силикон, другие эластомеры, твердых пластмасс.

### *Типы переработки полимеров в изделия*

Несмотря на то, что в повседневной жизни термин «переработка пластмасс» используется в значении сбора и вторичного производства изделий из уже использованного пластика, на самом деле у термина несколько другой смысл. Переработкой полимеров называют получение готовых изделий из синтезированных ранее полимеров, в том числе первичных.

Переработка полимеров, как правило происходит при высоких температурах от 150 до 500 градусов Цельсия в зависимости от природы конкретного полимера. Исключение составляют некоторые термореактивные пластики, например двухкомпонентные разновидности [эпоксидных смол](#) или [пенополиуретана](#), которые реагируют при комнатной температуре. При переработке в полимер могут вводить разные добавки (в случае, например, не применяющегося в качестве чистого вещества ПВХ, добавки практически обязательны) для лучшей перерабатываемости, придания пластмассе нужных свойств или удешевления продукта. Наиболее употребляемыми аддитивами (добавками для полимеров) являются, например, наполнители, красители, стабилизаторы, пластификаторы, модификаторы, нуклеаторы и т.д.

### *Классификация полимеров по областям применения*

Полимеры, главным образом, термопласты подразделяют по степени роста технических и эксплуатационных характеристик. Основной характеристикой полимера при этом является температура долговременной эксплуатации. В данном случае полимеры с известными допущениями и довольно большими разночтениями у разных авторов разделяют на три категории:

- General purpose plastics или полимеры общего (общетехнического) назначения;
- Engineering plastics или конструкционные пластики (полимеры инженерно-технического назначения);
- Super-engineering plastics или суперконструкционные полимеры.

Также всё более важную роль в современной индустрии полимеров играет класс эластомеров или термоэластопластов (ТРЕ, ТПЭ). По своим свойствам и методам переработки в изделия эти материалы аналогичны термопластам, при этом по внешнему виду и эксплуатационным свойствам близки к резине и каучуку. ТПЭ в быту повсеместно путают с резиной из-за способности этих материалов к значительным обратимым деформациям.

Также полимеры и их марки классифицируют по наиболее подходящему способу переработки - литьевые, экструзионные, пресс-порошки и т.п.

**МОДУЛЬ № 15**  
**ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВА**

**ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В Периодической системе элементов Д. И. Менделеева на сегодня имеется более 120 химических элементов, однако лишь немногие широко распространены в природе. Распространенность элементов в среде, доступной для человека (земная кора – литосфера, водная оболочка – гидросфера, атмосфера), показана в табл. .

*Таблица*

**Распространенность элементов  
(литосфера + гидросфера + атмосфера)**

<b>Элемент</b>	<b>Содержание, % мас.</b>
<b>Кислород</b>	<b>50</b>
<b>Кремний</b>	<b>25</b>
<b>Алюминий</b>	<b>7,5</b>
<b>Железо</b>	<b>4,7</b>
<b>Кальций</b>	<b>3,4</b>
<b>Натрий</b>	<b>2,6</b>
<b>Калий</b>	<b>2,4</b>
<b>Магний</b>	<b>1,9</b>
<b>Водород</b>	<b>0,9</b>
<b>Титан</b>	<b>0,4</b>
<b>Углерод</b>	<b>0,2</b>
<b>Остальные элементы</b>	<b>Менее 0,1</b>

Большинство элементов в литосфере содержится в виде химических соединений, и только некоторые элементы встречаются в виде простых веществ. Химические соединения в литосфере – это минералы и горные породы, важнейшие из которых приведены в следующей таблице.

Доступные для разработки минералы и породы называются полезными

ископаемыми. Разведанные запасы отдельных полезных ископаемых в России представлены в табл. 3. Многие из них являются сырьем для производства строительных материалов.

Глава 1. Химический и минеральный состав природного сырья для получения ...

Таблица 2

**Распространенность минералов и пород (литосфера)**

Минералы и породы	Содержание, % мас.
Полевые шпаты	60
Кварц	12,6
Силикаты железа и магния	3,6
Слюда	3,6
Оксиды железа	3,3
Карбонаты (в основном, Са)	1,6
Глины	1,1
Остальные породы	0,4

Таблица 3

**Разведанные запасы отдельных полезных ископаемых в России**

Полезное ископаемое	Запасы, млн т
Слюда-мусковит (листовой)	0,434
Глины огнеупорные	623,1
Графит	13,2
Глины тугоплавкие	449,1
Сланцы горючие	2400
Камни пильные	356,8
Сера самородная	16,9
Поваренная соль	69 100
Уголь	200 600
Вермикулит	25,1
Гипс и ангидрит	3316,1
Флогопит	1,988
Мел	1228,7

Далее будут рассмотрены отдельные виды природного минерального сырья, широко используемого для производства строительных материалов.

**Карбонаты**

**Карбонаты** – соли слабой угольной кислоты  $H_2CO_3$ . Различают

нормальные (средние) карбонаты – с анионом  $\text{CO}_3^{2-}$  (например,  $\text{CaCO}_3$ ), кислые карбонаты (гидрокарбонаты, или бикарбонаты), с анионом  $\text{HCO}_3^-$  (например,  $\text{KHCO}_3$ ) и основные карбонаты (например,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – минерал малахит). В воде растворимы нормальные карбонаты щелочных металлов, аммония и таллия. В результате значительного гидролиза растворы их показывают сильную щелочную реакцию; например, в растворе карбоната натрия



pH достигает значений 12–13.

Наиболее труднорастворимы нормальные карбонаты кальция, стронция, бария и свинца. Кислые карбонаты хорошо растворимы в воде (гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают карбонатную жесткость природной воды). При нагревании карбонаты, как правило, разлагаются с выделением углекислого газа, еще до достижения точки плавления, например,

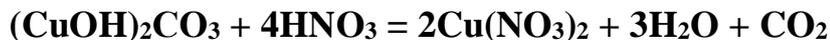


Исключение представляют карбонаты щелочных металлов и таллия: они плавятся конгруэнтно, образуя прозрачный щелочной расплав.

Гидрокарбонаты при нагревании переходят в нормальные карбонаты:



Кислотами все карбонаты разлагаются с выделением  $\text{CO}_2$ :



Важнейшим представителем карбонатов является карбонат кальция. Кальций – один из самых распространенных элементов (3,4 % мас.). Соединения кальция: известняк, мрамор, мел, гипс, а также известь – продукт обжига известняка – уже в глубокой древности использовались в строительном деле. До конца XVIII в. известь считали простым веществом. Металлический кальций выделил из извести в 1808 г. Г. Дэви. Название «кальций» переводится с латинского как «известковый» (*calx* – известь, *calcis* – род. падеж от *calx*). Отсюда некоторая путаница в названиях, так как иногда словом «известковый» обозначают любые соединения кальция.

**Карбонат кальция**  $\text{CaCO}_3$  (теор. состав: 56 % мас.  $\text{CaO}$  и 44 % мас.  $\text{CO}_2$ )

2) представлен в природе двумя минералами: кальцитом и арагонитом.

Кальцит (известковый шпат) – один из самых распространенных минералов на поверхности Земли. Он образуется главным образом хемогенно-осадочным путем из водных растворов. В больших количествах кальцит осаждается в мелководных морских бассейнах в виде тонкодисперсной взвеси («известковое молоко»), из которой впоследствии образуются известняки. Кальцит биохимического происхождения слагает ракушники, коралловые известняки и рифы. Плотность кальцита равна 2,6–2,8 г/см<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса – 3.

Арагонит – менее распространенный минерал. От кальцита он отличается игольчатой

формой кристаллов, несколько большей плотностью – 2,9–3,0 г/см<sup>3</sup> и твердостью – 3,5–4. Это связано с особенностями кристаллической структуры минерала. Кристаллы кальцита имеют самый разнообразный облик. Чаще всего встречаются скаленоэдрические, реже – таблитчатые, призматические, ромбоэдрические. В структуре кальцита атомы кальция и углерода расположены в узлах ромбоэдрических решеток, как бы вдвинутых одна в другую.

Атомы кислорода группируются по три вокруг атомов углерода, располагаясь в одной с ними плоскости (т. е. образуя ион 2–CO<sub>3</sub>). Такую же структуру имеют другие карбонаты: доломит, магнезит, содерит и др.

Чистый кальцит – белого цвета (в кристаллах прозрачный), примеси (может содержать до 8 % Mg, Fe, Mn) окрашивают его в разнообразные цвета – от светло-желтого до черного. Кальцит является главной составной частью известняков, мрамора, мела и др.

Кальцит легко (с вскипанием) растворяется в кислотах, даже в слабой уксусной, с выделением углекислого газа:



Кальцит очень мало растворяется в воде (при 20 °С не более 13 мг/л). Однако если в воде содержится достаточно много CO<sub>2</sub>, то кальцит растворяется по реакции



Данная реакция обратима: в водах с высоким содержанием CO<sub>2</sub> ион кальция находится в растворе, а при уменьшении концентрации CO<sub>2</sub> выпадает осадок CaCO<sub>3</sub> (например, образование сталактитов и сталагмитов). Кальцит – это не только природное соединение, он весьма часто встречается в строительной практике.

Кальцит образуется при карбонизации извести, является основным компонентом высолов и натечков на бетоне и т. п. Кальцит часто образует двойные соли, например минерал доломит MgCO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>. Плотность доломита составляет 2,8–2,9 г/см<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса – 3,5–4. В отличие от кальцита доломит не вскипает в холодной соляной кислоте, но растворяется при нагревании. Арагонит очень часто находится в тесной ассоциации с кальцитом. Он обычно генетически связан с биогенными процессами, из него состоят раковины многих моллюсков и скелеты животных, особенно образованные в теплых морях (например, залежи арагонита образуют Багамские острова). Все же арагонит для нас является экзотикой, в подавляющем большинстве случаев мы имеем дело с карбонатом кальция в виде кальцита. В строительной индустрии помимо кальцита и доломита используются другие карбонаты: магнезит MgCO<sub>3</sub> (для производства магнезиальных вяжущих); витерит BaCO<sub>3</sub> (как компонент баритовых и как добавка против высолов при производстве кирпича); техническая или кальцинированная сода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, поташ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (добавки различного назначения).

### **Сульфаты**

Из всех природных сульфатов в строительной индустрии наибольшее значение имеет сульфат кальция.

**Сульфат кальция** находится в природе в виде дигидрата CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и в безводном состоянии – ангидрита CaSO<sub>4</sub>. Природный двуводный гипс – горная

порода осадочного происхождения, сложенная в основном из крупных и мелких кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Плотные образования гипса называют гипсовым камнем. По внешнему виду и строению горной породы различают кристаллический прозрачный гипс,

гипсовый шпат, тонковолокнистый гипс с шелковистым отливом (селенит) и зернистый гипс. Наиболее чистую разновидность зернистого гипса, напоминающую по внешнему виду мрамор, называют алебастром. Чистый гипс – белого цвета, плотность – 2,2–2,4 г/см<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса – 2.

В кристаллической решетке двуводного гипса (рис. 4) каждый атом кальция окружен шестью комплексными группами, состоящими из четырех тетраэдров и двух молекул воды. Структура кристаллической решетки этого соединения слоистая. Слои образованы, с одной стороны, ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и группами  $\text{SO}_4^{4-}$ , а с другой – молекулами воды. Каждая молекула воды связана как с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , так и с ближним сульфатным тетраэдром.

Внутри слоя, содержащего ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  имеются относительно прочные (ионные) связи, в то время как в направлении к слоям, содержащим молекулы воды, связь слоев значительно слабее. Поэтому при тепловой обработке двуводный гипс легко теряет воду (процесс дегидратации). На практике этот процесс можно проводить до различной степени его завершенности и в зависимости от этого получать гипсовые вяжущие различных модификаций с различными свойствами. Гипс обладает заметной растворимостью в воде (около 2 г/л при 20 °С).

Замечательной особенностью гипса является то, что растворимость его при повышении температуры достигает максимума при 37–38 °С, а затем довольно быстро падает. Наибольшее снижение растворимости устанавливается при температурах свыше 107 °С вследствие образования «полугидрата» –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость гипса увеличивается в присутствии некоторых электролитов (например,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и минеральных кислот). Из раствора гипс кристаллизуется в виде характерных игольчатых кристаллов, белых или окрашенных примесями.

Другим природным соединением кальция является минерал ангидрит  $\text{CaSO}_4$ . Он обладает более высокой плотностью (2,9–3,0 г/см<sup>3</sup>) и твердостью (3–4), чем гипс. В кристаллической решетке ангидрита ионы серы располагаются в центрах тетраэдрических групп кислорода, а каждый ион кальция окружен восемью ионами. Большею частью ангидрит образует сплошные массы, но встречаются кубические, короткостолбчатые и другие кристаллы.

### **Оксиды и гидроксиды. Глиноземсодержащее сырье**

Наиболее важными для промышленности строительных материалов в данной группе минерального сырья являются бокситы.

Бокситы – горная порода, состоящая в основном из гидратов глинозема, оксидов железа с примесью других минеральных компонентов. Основной химический компонент бокситов – глинозем

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Цвет – красный различных оттенков (от розового до темнокрасного) и серый (от зеленовато-серого до темно-серого, почти черного). Плотность в зависимости от

содержания оксида железа колеблется в пределах 2,9–3,5 г/см<sup>3</sup>. Твердость наиболее плотных разновидностей по шкале Мооса – до 6. Структура бокситов плотная (яшмовидная), бобовая, оолитовая, пористая, рыхлая (землистая).

Породообразующими минералами являются одноводные гидраты глинозема – диаспор и бемит (AlOОН) и трехводный гидрат глинозема – гиббсит (гидраргилит) (Al(OH)<sub>3</sub>). Бокситы – основная руда для промышленного получения глинозема и алюминия. В строительной индустрии бокситы используют для производства глиноземистых цементов. Бокситы можно рассматривать как соединения катиона алюминия с гидроксид-ионом, полностью или неполностью заменившим ион кислорода в оксиде. Кристаллическая структура гиббсита Al(OH)<sub>3</sub> типично слоистая. В ней в качестве аниона участвует дипольная гидроксильная группа OH<sup>-</sup>. В кристаллической структуре эти группы уложены по принципу плотнейшей гексагональной упаковки и образуют пачки. Каждая пачка состоит из двух плоских параллельных слоев, сложенных ионами OH<sup>-</sup>. Между этими слоями лежит слой из катионов Al<sup>3+</sup>. Последние занимают все октаэдрические пустоты между двумя слоями OH<sup>-</sup>, т. е. каждый ион Al<sup>3+</sup> располагается между шестью гидроксильными анионами, будучи связан с тремя ионами OH<sup>-</sup> одного слоя и тремя ионами OH<sup>-</sup> другого слоя. Октаэдры, центрированные алюминием, связываются через общие боковые (наклонные) ребра с тремя соседями каждый, образуя катионный слой

### **Силикаты**

**Силикаты** – наиболее распространенный класс минералов в природе, они слагают более 75 % земной коры (вместе с кварцем – около 87 %). Силикаты включают около 500 минеральных видов, в том числе и важнейшие породообразующие: полевые шпаты, пироксены, амфиболы, слюды и др. В ранее рассмотренных группах минералов (карбонаты, сульфаты, оксиды и гидроксиды) химические составы минералов были выражены, как мы видели, довольно простыми химическими формулами.

Среди силикатов к числу таких соединений принадлежит сравнительно небольшое количество минералов. В очень многих случаях данные химических анализов нередко не позволяют вывести простых формул из-за наличия многочисленных примесей и некоторого непостоянства состава минеральных видов. Сложность состава обусловлена, как будет видно далее при описании отдельных групп минералов, кристаллохимическими особенностями этих соединений.

Все силикаты (за редким исключением) химически инертны (неустойчивы лишь к воздействию некоторых кислот, особенно плавиковой HF). Они имеют относительно высокие температуры плавления, обладают высокими твердостью и прочностью. Это объясняется, в первую очередь, образованием очень прочной ковалентной связи между атомами кремния и кислорода, составляющими основу всех силикатов.

Кремний – элемент IV группы Периодической системы элементов, его электронное строение выражается формулой  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

При образовании химической связи атом кремния переходит

в возбужденное состояние и внешняя электронная оболочка его имеет вид  $3s^1 3p^3$

В соответствии с теорией гибридизации атомных орбиталей  $s$ - и  $p$ -электроны выравниваются по форме и энергии, образуя четыре равноценные  $sp^3$ -гибридные орбитали:  $s + 3p = 4sp^3$

Образовавшиеся четыре равноценные орбитали располагаются в пространстве на максимальном удалении друг от друга, образуя энергетически выгодную тетраэдрическую пространственную конфигурацию (рис. 6).

Рис. 6. Тетраэдрическая конфигурация атома кремния

Во всех изученных силикатах каждый ион кремния всегда находится в окружении четырех ионов кислорода, располагающихся в углах по тетраэдру вокруг него (рис. 7). Связь ионов кислорода с кремнием гораздо сильнее, нежели с другими металлами, играющими роль катионов в кристаллических структурах силикатов. Размеры кремнекислородных тетраэдров почти строго постоянны.

Таким образом, кремнекислородный тетраэдр, т. е. группа  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , является минимальной структурной единицей всех силикатов. Кремнекислородные тетраэдры в кристаллических структурах силикатов могут либо находиться в виде изолированных друг от друга структурных единиц  $[\text{SiO}_4]$ , либо сочленяться друг с другом разными способами, образуя сложные комплексные анионные радикалы. При этом сочленение совершается только через вершины тетраэдров с образованием общих анионов, но не через ребра или грани. Наиболее полный случай таких сочленений, когда все четыре вершины каждого тетраэдра одновременно являются общими и для окружающих четырех тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , имеет место для кристаллических структур минералов группы кварца с общей формулой  $\text{SiO}_2$ . Следовательно, отношение  $\text{O} : \text{Si}$  в комплексных анионных радикалах силикатов может колебаться в пределах от 4:1 до 2:1.

В силикатах велика роль алюминия, причем не только как обычного иона металла, который нейтрализует заряд  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Ион алюминия  $\text{Al}^{3+}$  может замещать ион кремния в тетраэдре, т. е. входить в состав кремнекислородного мотива:  $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow [\text{AlO}_4]^{5-}$

Замещение кремния на алюминий является примером так называемого изоморфного замещения, при котором не нарушается строение кристаллической решетки вещества.

Таким образом, **изоморфизм** – свойство веществ, близких по химическому составу, кристаллизоваться в одинаковых формах. Явление изоморфизма открыто Э.

Мичерлихом в 1819 г. на примере соединений  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , причем первые два вещества образуют смешанные кристаллы (твердые растворы) с единой (общей) кристаллической решеткой при любом соотношении  $\text{P} : \text{As}$  (совершенный изоморфизм); в любых других парах аналогичные замещения ограничены количественно (ограниченный изоморфизм). Ранее считалось, что главное условие существования изоморфизма – химическая близость, т. е. близкие химические свойства, одинаковая валентность. С этих позиций изоморфными можно считать ряды  $\text{Al} \leftrightarrow \text{Cr} \leftrightarrow \text{Fe}$ ;  $\text{Na} \leftrightarrow \text{K} \leftrightarrow \text{Rb}$ . Но оказалось невозможным заменить натрий на рубидий без изменения кристаллической решетки; в природе крайне мало калий-натриевых полевых шпатов, так как они неустойчивы. Установлено, что

решающим фактором является близость радиусов ионов, а близость химических свойств и валентность отходят на второй план. Так, ионы натрия и кальция ( $r(\text{Na}^+) = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,02 \text{ \AA}$ ) способны изоморфно замещать друг друга в кристаллах. Близостью ионных радиусов этих элементов объясняется то, что 50 % земной коры представлено плагиоклазами – натрий-кальциевыми полевыми шпатами (иначе, возможно, натриевый и кальциевый полевой шпат кристаллизовались бы отдельно).

Различные по форме сочетания взаимно связанных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  называются кремнекислородными радикалами, или кремнекислородными мотивами. В зависимости от того, происходит ли сочленение кремнекислородных тетраэдров и каким образом оно происходит, силикаты разделяют на несколько групп.

### ***Силикаты с кремнекислородными мотивами конечных размеров***

Тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  не связаны непосредственно с другими подобными тетраэдрами через атомы кислорода, а соединяются через катионы металлов, входящих в структуру силикатов (рис. 9).

Ортосиликатами являются, например, минералы цементного клинкера: двухкальциевый силикат (белит)  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$  или  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; трехкальциевый силикат (алит)  $\text{CaO} \cdot \text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$  или  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; минералы циркон  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ , форстерит  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ , гранат  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  и др.

*Диортосиликаты, или тиросиликаты.* Комплексный анионный радикал представлен изолированными группами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , состоящими из двух связанных друг с другом кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  с одной общей вершиной. Легко подсчитать, что общий отрицательный заряд этого комплекса равен шести. Кислородный ион, располагающийся в общей вершине, электростатически инертен. Следовательно, активные кислородные ионы, остаточные отрицательные заряды которых в кристаллической структуре нейтрализуются катионами металлов, располагаются на двух противоположных друг другу концах анионного комплекса. Представителями подобных силикатов являются минералы окерманит  $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , ранкинит  $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , гидрат трехкальциевого силиката  $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$ , или  $2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)3\text{H}_2\text{O}$ . Следует отметить, что диортогруппа  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  играет большую роль и в образовании структур силикатов других типов.

### *Силикаты с изолированными кольцами.*

Комплексный анион состоит из трех, четырех, шести кремнекислородных тетраэдров, связанных друг с другом уже через две общие вершины в замкнутые плоские изолированные кольца. Комплексные анионы в этих случаях представлены соответственно:  $[\text{Si}_4\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  и  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ . Общая валентность каждого такого радикала определяется числом наружных кислородных ионов, каждый из которых обладает одной некомпенсированной отрицательной валентностью. Примерами могут служить: волластонит  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$  (упрощенно  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), берилл –  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , кордиерит –  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ . Кроме указанных простых

колец, в данную группу входят и силикаты с более сложными «двухэтажными» изолированными кольцами.

**. Силикаты с кремнекислородными мотивами бесконечных размеров**

*1-я группа. Цепочечные и ленточные силикаты.* Это структуры с одномерными (бесконечными в одном измерении) цепочками или лентами из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ .

Некоторые типы цепочечных и ленточных кремнекислородных радикалов бесконечных размеров [3] Состав кремнекислородного мотива в структурах с бесконечными радикалами определяется составом периода повторяемости этого мотива, заключенного в квадратные скобки. Очень распространены минералы цепочечного строения, имеющие мотив  $2-[\text{SiO}_3]_\infty$ , например пироксены с общей формулой  $\text{Me}_2+[\text{SiO}_3]_2-$  (минералы энстатит  $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$ , диопсид  $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ ). Амфиболы имеют кремнекислородный мотив  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_6\infty-$  и являются ленточными силикатами.

*2-я группа. Слоистые силикаты.* Это структуры с двухмерными слоями из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Каждый тетраэдр соединяется тремя своими вершинами с соседними тетраэдрами – образуются бесконечные. Пример строения островного силиката [1]. Тетраэдры поочередно вершинами направлены вверх и вниз, причем в разных слоях расположены на разных уровнях (заштрихованные тетраэдры расположены относительно выше). Малыми кружками обозначены катионы металла в двух измерениях слои – листы или сетки. Каждый тетраэдр имеет, таким образом, свободную валентность, с помощью которой через катионы металлов слои соединяются между собой.

Кремнекислородные двухмерные слои: структура гексагонального типа; структура тоберморита [3]

**. Химический и минеральный состав природного сырья для получения ...**

Глинистые минералы

Все глинообразующие минералы – слоистые силикаты (рис. 14).

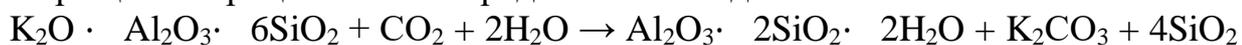
Основным повторяющимся фрагментом глин являются двух- или трехслойные пакеты из слоев кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров  $[\text{AlO}_6]$ .

Двухслойный (или каолинитовый) пакет состоит из одного тетраэдрического слоя (тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  или реже  $[\text{AlO}_4]$ ) и одного октаэдрического слоя (в вершинах октаэдров ионы  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ , внутри октаэдров – ионы  $\text{Al}^{3+}$ ). К этому типу относятся минералы каолинит –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и галлуазит –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (встречается значительно реже). Каолинит можно назвать водным силикатом алюминия. Ион  $\text{Al}^{3+}$  компенсирует заряд  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , таким образом,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выполняет функцию основного оксида, а  $\text{SiO}_2$  – кислотного. Отсюда разделение глин на основные (с большим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и кислые (с меньшим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Пакеты каолинита связаны между собой достаточно прочными водородными связями (между  $\text{OH}^-$  одного пакета и  $\text{O}^{2-}$  другого), поэтому каолины

(породы на основе каолинита) не склонны к набуханию, образуют более крупные частицы, менее пластичны.

Наиболее распространенными глинистыми минералами являются гидрослюды. В отличие от каолинита они имеют значительно более сложный состав (не только Si, Al, O, H, но и Fe, Mg, Ca, Na, K и др.), поэтому гидрослюдистые глины часто окрашены, более легкоплавки (но и более пластичны). Глины образовались в ходе выветривания горных пород (полевых шпатов, пегматитов, гранитов и т. д.).

Упрощенно процесс можно представить в виде



ортоклаз каолинит кварц

Поэтому зерна кварца – самая распространенная примесь в глинах. Другие примеси – полевые шпаты, слюды, оксиды и гидроксиды

железа, известковые и гипсовые включения, пирит и другие минералы,

а также органические примеси (древесина, торф, угли и др.).

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ**

### **Дегидратация гипса. Гипсовые вяжущие**

*Гипсовые вяжущие* – это материалы на основе полуводного гипса или ангидрита.

Относятся к воздушным вяжущим веществам.

В зависимости от температуры тепловой обработки гипсовые вяжущие разделяют на две группы:

1) низкообжиговые (собственно гипсовые, на основе  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ), получаемые при температуре 120–180 °С. Они характеризуются быстрым твердением и сравнительно низкой прочностью.

К ним относятся:

строительный гипс – «алебастр»;

формовочный гипс;

высокопрочный гипс;

медицинский гипс;

2) высокообжиговые (ангидритовые, на основе  $CaSO_4$ ), получаемые при температурах 600–900 °С. Возможно получение ангидритового вяжущего и без обжига (путем помола природного ангидрита с добавками – активаторами твердения). Ангидритовые вяжущие отличаются от гипсовых медленным твердением и более высокой прочностью.

К ним относятся:

эстрихгипс (высокообжиговый гипс);

ангидритовый цемент;

отделочный цемент.

Основным природным сырьем для получения гипсовых вяжущих

является гипсовый камень, широко используются отходы промышленности:

фосфогипс, фторогипс, борогипс, – образующиеся при обработке кислотами соответствующего сырья, например



В основе получения любого гипсового вяжущего лежит дегидратация сырьевых компонентов при термообработке. В зависимости от

условий по мере увеличения температуры образуются различные продукты дегидратации.

В зависимости от температуры и условий обжига можно получить полуводный сульфат кальция (полугидрат)  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций,  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворимый ангидрит, нерастворимый ангидрит. Для практических целей особое значение имеют условия получения модификаций полуводного сульфата кальция (полугидрата).

Реакция дегидратации двухводного гипса с образованием полугидрата протекает с поглощением теплоты и имеет вид



Эту реакцию часто записывают в несколько условном виде



Заводской строительный гипс, обжигаемый при температурах более высоких, чем теоретически необходимые для образования полугидрата, содержит, кроме полуводного гипса, также растворимый и даже нерастворимый ангидрит, что сказывается на свойствах продукта.

Растворимый ангидрит на воздухе поглощает влагу и превращается в полугидрат. Следовательно, у несколько пережженного гипса при вылеживании качество повышается, тогда как примесь недожженного гипса при недостаточном обжиге представляет собой балласт и неблагоприятно влияет на механическую прочность затвердевшего вяжущего, а также на скорость схватывания. Одновременное содержание

в строительном гипсе растворимого ангидрита и сырого гипса вызывает весьма быстрое схватывание, так как первый быстро растворяется и переходит в двухводный гипс, а второй создает центры кристаллизации.

Сегодня общепризнано, что образование  $\alpha$ - или  $\beta$ -модификаций полуводного гипса (по строению кристаллической решетки они подобны) зависит от условий тепловой обработки:  $\alpha$ -полугидрат образуется при температуре 107–125 °С и выше при условии, что вода выделяется в капельно-жидком состоянии, для чего предусматривается автоклавная обработка;  $\beta$ -модификация полуводного гипса получается при нагревании до 100–160 °С в открытых аппаратах (вращающихся печах или варочных котлах) при удалении воды в виде пара.

Высокопрочный  $\alpha$ -полугидрат кристаллизуется в виде хорошо сформированных крупных прозрачных игл или призм; обычный строительный гипс –  $\beta$ -полугидрат – состоит из мельчайших плохо выраженных кристалликов, образующих агрегаты.

Этим обусловлены

различные свойства продукта:  $\beta$ -полугидрат отличается более высокой водопотребностью, большей скоростью взаимодействия с водой, меньшей плотностью и прочностью получаемого гипсового камня.

Несмотря на это,  $\beta$ -полугидрат существенно дешевле и составляет основную часть гипсовых вяжущих. В процессе обжига гипсового камня создаются такие энергетические условия, при которых происходит разрыв связей ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и тетраэдров  $\text{SO}_4^{2-}$  с молекулами воды, в результате чего значительная ее часть высвобождается. Полугидрат можно представить как деформированную кристаллическую решетку двухводного гипса

Удаление воды сопровождается смещением цепочек  $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca-SO}_4$ . Смещение происходит на расстояние, равное 0,317 нм, что соответствует длине связи  $\text{Ca-S}$ . При этом цепочки преимущественно сохраняют свою ориентацию, а смещение происходит перпендикулярно и параллельно их направлению. Вода в полугидрате  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

находится в полых каналах между слоями  $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca-SO}_4$  и удерживается за счет ближайшего иона кальция и иона кислорода группы  $\text{SO}_4^{2-}$  (вода как бы закреплена между ними). Она сохраняет прежнюю координацию в кристаллической решетке относительно иона кальция, как и в двухводном гипсе.

Так как большая часть связей оказалась ненасыщенной, то решетка полуводного гипса имеет искаженный вид; это и обуславливает высокую гидравлическую активность данного соединения.

Превращение полугидратов в растворимый ангидрит  $\text{CaSO}_4$  происходит при дальнейшем их нагревании (220–300 °С) и не сопровождается заметными изменениями кристаллической решетки, тем не менее в результате удаления остальной кристаллизационной воды упорядоченность и, следовательно, стабильность решетки снижается, пористость значительно возрастает.

При повышении температуры обжига выше 450 °С происходит перестройка кристаллической решетки: растворимый ангидрит переходит в нерастворимый, аналогичный по структуре природному ангидриту  $\text{CaSO}_4$ . Нерастворимый ангидрит самостоятельно с водой не взаимодействует и не твердеет. Как показывают исследования, при обезвоживании до состояния полугидрата и далее до растворимого ангидрита расстояние между соседними ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  несколько возрастает, в то время как при образовании нерастворимого ангидрита оно уменьшается; именно этот фактор снижает активность ангидрита по отношению к воде.

При дальнейшем повышении температуры (начиная с 750 °С) продукт обжига вновь приобретает способность твердеть. Это объясняется частичной диссоциацией сульфата кальция по реакции  $2\text{CaSO}_4 = 2\text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$

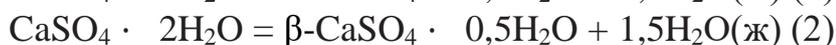
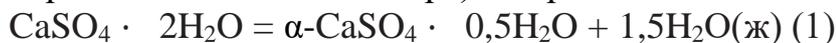
В составе вяжущего появляется свободный оксид кальция  $\text{CaO}$  в количестве 2–3 %.

Полученный продукт носит название высокообжигового гипса (эстрихгипс).

Нерастворимый ангидрит (природный или полученный обжигом гипсового камня) в присутствии минеральных добавок также может проявлять вяжущие свойства. В качестве таких добавок (катализаторов реакции гидратации  $\text{CaSO}_4$ ) могут быть использованы известь, растворимые сульфаты, доменные шлаки, золы ТЭЦ и др. Так получают различные виды ангидритового цемента. Высокообжиговые гипсовые вяжущие по сравнению с низкообжиговыми обладают лучшими эксплуатационными свойствами.

Из всех перечисленных модификаций сульфата кальция в современном строительстве наибольшее применение получили строительный ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) и высокопрочный ( $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) гипс. При этом промышленный выпуск высокопрочного гипса, несмотря на его явные преимущества, невелик из-за сложностей традиционной автоклавной технологии, поэтому усилия многих современных ученых направлены на совершенствование технологии высокопрочного гипса. Новейшие исследования показали, что для управления процессом

получения высокопрочного гипса ( $\alpha$ -модификации) весьма важным является соблюдение требуемых термодинамических параметров реакций обезвоживания двугидрата, в первую очередь точное знание температур перехода двугидрата в полугидрат с учетом парциального давления газовой фазы. С этих позиций выполнены термодинамические расчеты (энергия Гиббса и значения парциальных давлений пара) для реакций



Реакция (1) до температуры 100 °С термодинамически невозможна ( $\Delta G_{373} = +1,8$  кДж/моль), а при температуре более 140 °С становится возможной, если вода выделяется в жидком виде, что осуществимо при парциальном давлении водяных паров выше 0,194 МПа (по реакции (5)).

Реакция (2) до температуры 140 °С термодинамически невозможна, а при температуре выше 140 °С  $\beta$ -полугидрат если и образуется, то сразу превращается в  $\alpha$ -полугидрат, поскольку вода при этом выделяется в капельно-жидком состоянии и устойчивой формой полугидрата сульфата кальция является  $\alpha$ -модификация.

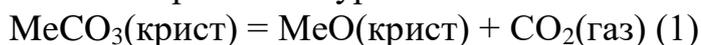
Образование  $\alpha$ -полугидрата по реакции (3) становится термодинамически возможным при температуре выше 105,2 °С, а образование  $\beta$ -полугидрата (реакция (4)) – при температуре выше 108,2 °С, причем протекание обеих реакций обеспечивается, если в зоне реакции давление паров воды достигает 0,101 МПа, что соответствует температуре 114 °С.

Из приведенных данных следует, что можно получать  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  не только при высоких давлениях в автоклавах, но и при «варке» в жидких средах (например, в 30%-ных растворах  $\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{MgSO}_4$ ).

### Процессы декарбонизации

Природное карбонатсодержащее сырье (известняк, доломит, магнезит и пр.) подвергают сильному нагреванию (обжигу) с целью получить оксиды кальция и магния – основы известковых и магнезиальных вяжущих. При получении цементных клинкеров также происходит термическая диссоциация карбонатов, входящих в состав сырьевой смеси.

Термическая диссоциация карбонатов металлов II группы главной подгруппы (щелочноземельных металлов и магния) может быть представлена стехиометрическим уравнением



Карбонат и оксид металла практически нерастворимы друг в друге и представляют собой две самостоятельные фазы постоянного состава. Поскольку состав каждой фазы постоянен, то любое состояние системы (1) определяется двумя величинами: температурой и давлением. За независимый параметр обычно принимают температуру, тогда

если общее давление совпадает с давлением газа  $\text{CO}_2$ , то

$$P = P(\text{CO}_2) = f(T).$$

Диссоциация карбонатов – эндотермическая реакция, повышение температуры сдвигает равновесие вправо и увеличивает  $P(\text{CO}_2)$ .

При небольших значениях общего давления  $a(\text{CO}_2) = P(\text{CO}_2)$ . Активность конденсированных фаз постоянного состава практически не изменяется и равна единице ( $a(\text{MeCO}_3) \approx a(\text{MeO}) \approx 1$ ), откуда

$KP \approx P(\text{CO}_2)$ . то и зависимость  $P(\text{CO}_2) = f(T)$  может быть выражена как

Область I, лежащая над кривой, представляет собой совокупность точек, для которых справедливо неравенство

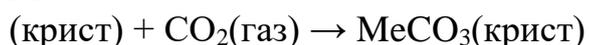
$$P(\text{CO}_2)\text{I} > P(\text{CO}_2),$$

где  $P(\text{CO}_2)\text{I}$  – произвольное наблюдаемое давление  $\text{CO}_2$ ;  $P(\text{CO}_2)$  – равновесное давление  $\text{CO}_2$ .

Очевидно, что для систем (1), состояние которых описывается точками области I,  $\Delta G > 0$ , т. е. самопроизвольным процессом будет не диссоциация, а ассоциация.  $\text{MeO}$  в таких условиях ( $T, P(\text{CO}_2)\text{I}$ ) образует с  $\text{CO}$

2 неравновесную систему, в которой в отсутствие кинетических препятствий будет непрерывно происходить процесс карбонизации:

$\text{MeO}$



Таким образом, все точки области I соответствуют условиям существования неустойчивого оксида металла и устойчивого карбоната металла.

В области II соблюдается обратное соотношение  $P(\text{CO}_2)\text{II} < P(\text{CO}_2)$ , поэтому карбонат металла при этих условиях ( $T, P(\text{CO}_2)\text{II}$ ) неустойчив и распадается по реакции (1). Термическая диссоциация в области II сопровождается понижением энергии Гиббса.

Таким образом, все точки области II отвечают устойчивому существованию оксида металла и неустойчивому существованию карбоната металла. Граница двух областей, т. е. кривая  $P(\text{CO}_2) = f(T)$ , представляет собой геометрическое место точек, отображающих условия равновесного состояния всех трех веществ:  $\text{MeO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{MeCO}_3$ . Такие значения  $P(\text{CO}_2)$  называются **давлениями диссоциации**  $\text{MeCO}_3$ .

Теоретическая температура декарбонизации – это температура, при которой давление углекислого газа становится равным атмосферному (т. е.  $P(\text{CO}_2) = 101\,325$  Па).

Определение зависимости давлений диссоциации от температуры для различных карбонатов, и особенно для карбоната кальция, имеет большое значение в технологии вяжущих веществ.

Теоретическая температура распада кальцита около  $880$  °С, что соответствует парциальному давлению углекислого газа  $760$  мм рт. ст.

В общем случае температура декарбонизации карбоната металла определяется химической активностью металла: чем сильнее металлические

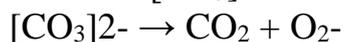
свойства, тем больше термическая устойчивость карбонатов.

Так, в ряду металлов Be–Mg–Ca–Sr–Ba (вниз по II группе главной подгруппы) металлические свойства элементов усиливаются, а следовательно, увеличивается и температура декарбонизации соответствующего карбоната. Эту зависимость можно объяснить природой химических связей в карбонатах.

Температура, °C

Парциальное давление CO<sub>2</sub> мм рт. ст.

Диссоциация карбонатов начинается с распада комплексных анионов [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>



в которых группы CO<sub>2</sub> накопили запас кинетической энергии для отрыва от аниона O<sup>2-</sup>. На устойчивость иона [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> большое влияние оказывает природа катиона металла. Чем выше у атома электроотрицательность, т. е. выше склонность к образованию ковалентной связи, тем больше этот атом ослабляет внутренние связи в карбонат-ионе и, соответственно, облегчает его распад. В качестве иллюстрации приведем данные по термической диссоциации карбонатов s-металлов

II группы (табл. 4 [6]).

Таблица 4

#### Сравнительные свойства карбонатов s-металлов II группы

Металл	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электроотрицательность	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89
Карбонат	BeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
Температура диссоциации, °C	100	300	900	1200	1350
0 ΔG <sub>298</sub> распада, кДж/моль	-21	66	130	183	217

Следует учитывать, что в таблице приведены теоретические температуры диссоциации, определенные в равновесных условиях, которые на практике, в условиях производства, не всегда достижимы. Обжиг карбонатного сырья проводят обычно при более высокой температуре: приходится учитывать большие количества обжигаемого

материала, размер кусков, конструкцию печи, плотность породы, наличие примесей и др. Следует подробнее рассмотреть процессы, происходящие при обжиге известняков, магнезита, доломита.

При производстве различных сортов извести из известняка и известковосодержащих пород температура обжига составляет от 950 до 1250 °C. Температуры, превышающие теоретические, необходимы, прежде всего, для увеличения скорости процесса декарбонизации. Следует помнить также о неизбежном градиенте температур, достигающем в промышленных печах

100–150 °С в одной зоне обжига. Существенным фактором является также размер известковых агрегатов.

Процесс разложения карбонатов – гетерогенный процесс, механизм которого определяется, прежде всего, величиной поверхности обжигаемых частиц.

Разложение зерна кальцита начинается с наружных слоев и по мере их разложения постепенно достигает внутренних слоев. При обжиге известняка в виде кусков мелких и

средней величины (до 5 см) производительность печи обычно зависит от интенсивности передачи тепла от газов к поверхности кусков. При крупных кусках она обуславливается преимущественно теплопроводностью обожженного материала, поэтому при обжиге известняка в крупных кусках (12–15 см и более) приходится увеличивать температуру печных газов, чтобы интенсифицировать передачу тепла к внутренним слоям материала. Однако чрезмерное увеличение температуры обжига и длительное ее воздействие приводят к «пережогу» уже образовавшейся извести во внешних зонах куска и отрицательно влияют на качество продукта. При обжиге достаточно мелких агрегатов известняка (до 50 мм) процесс декарбонизации лимитируется теплопередачей от топочных

газов к поверхности частиц, при этом агрегаты малых размеров равномерно прогреваются и процесс разложения можно осуществлять при относительно низких температурах. Для более крупных агрегатов (до 200 мм) процесс декарбонизации зависит от теплопроводности обжигаемого материала и протекает достаточно медленно. Ускорить его

можно за счет повышения температуры, но возникает опасность «пережога» извести, так как образовавшиеся зерна СаО спекаются (укрупняются, теряют дефекты). Этот процесс происходит главным образом на поверхности зерен, что приводит к ухудшению свойств извести, прежде всего, к замедлению ее гашения.

Пережог в извести вредно сказывается на качестве изготавливаемых на ее основе растворов и изделий. Запоздалое гашение такой извести, протекающее обычно в уже схватившемся растворе (или бетоне),

вызывает механические напряжения, а в ряде случаев – разрушение материала. Поэтому наилучшей будет известь, обожженная при минимальной температуре, обеспечивающей полное разложение углекислого кальция [5].

С кристаллохимической точки зрения диссоциация карбоната кальция – весьма сложный процесс, связанный с переходом одной кристаллической решетки в другую: ромбоэдрический кальцит переходит в кубический оксид кальция (рис. 20).

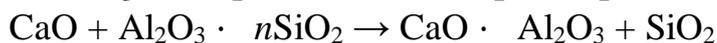
Следует рассмотреть последовательность процесса превращения решетки СаСО<sub>3</sub> в решетку СаО [2, 9]. По мере развития распада карбонатионов [СО<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> происходит увеличение концентрации ионов кислорода в поверхностном слое, что ведет к искажению этого участка решетки.

Но если хемодесорбция, т. е. удаление в газовую фазу молекул СО<sub>2</sub>, протекает относительно легко и быстро, то диффузия ионов кислорода внутри твердого тела крайне затруднена. Поэтому возникновение зародышей новой фазы – СаО – вначале будет идти медленно

и лимитирующим процессом является именно диффузионное перемещение ионов кислорода, необходимых для формирования граней решетки СаО. Дальнейшее развитие процесса идет на границе раздела фаз СаО и СаСО<sub>3</sub>, так как вследствие деформирующего влияния СаО на образующейся поверхности легче идет распад группы [СО<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

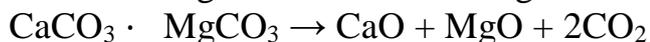
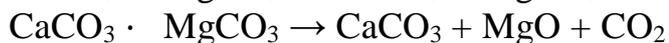
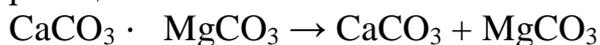
С появлением границ раздела процесс диссоциации ускоряется и приобретает автокаталитический характер. Фронт реакции, определяющий положение макроскопической границы исходной фазы – СаСО<sub>3</sub> и новой фазы – СаО, будет состоять как из вновь появившихся, так и из растущих частичек оксида кальция. Скорость реакции диссоциации, достигнув максимального значения, соответствующего наибольшей поверхности раздела, начинает замедляться; этому процессу способствует утолщение внешнего слоя, состоящего из СаО, и лимитирующей стадией становится диффузия молекул СО<sub>2</sub> через этот слой.

Часто известняки содержат примеси, что еще более усложняет процессы, происходящие при их обжиге. Почти всегда в известковых породах содержатся глины и кварц. При температуре обжига извести протекают твердофазные реакции между карбонатом и оксидом кальция и компонентами примесей, например



поэтому в состав продуктов обжига известняка кроме собственно оксида кальция входят двухкальциевый силикат β-2СаО · SiO<sub>2</sub>, однокальциевый алюминат СаО · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и двухкальциевый феррит 2СаО · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Чем больше в известняке глинистых и песчаных примесей, тем больше образуется указанных соединений, тем медленнее гасится известь и тем сильнее выражены ее гидравлические свойства.

При обжиге доломитов могут протекать следующие химические реакции:



Термодинамический анализ этих реакций показывает, что до 450 °С возможен только распад доломита на карбонаты; при увеличении температуры (600–750 °С) образуется оксид магния; начиная с 750 °С в системе образуется оксид кальция. Обжигая доломиты при разных температурах, можно получить следующие материалы: каустический доломит, состоящий из MgO и СаСО<sub>3</sub> и получаемый обжигом при 650–750 °С с последующим измельчением;

доломитовый цемент, состоящий из MgO, СаО и СаСО<sub>3</sub> и получаемый обжигом при 750–850 °С с последующим измельчением в тонкий порошок;

доломитовую известь, состоящую из MgO и СаО и получаемую обжигом при 900–950 °С.

При производстве магнезиальных вяжущих проводят обжиг магнезита; его разложение идет по реакции



Теоретически разложение  $\text{MgCO}_3$  начинается при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , но протекает достаточно полно лишь при  $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры обжига нежелательно, так как оксид магния постепенно уплотняется, его зерна растут, вследствие чего получаемый продукт обладает низкой реакционной способностью.

При температурах

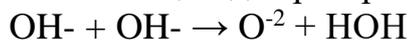
выше  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  образуется крупнокристаллический периклаз, не обладающий вяжущими свойствами.

### **Дегидратация глинистых минералов**

Изучение процессов, происходящих при нагревании каолинита, методом дифференциально-термического анализа показало, что до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  протекают две реакции: эндотермическая ( $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ ), сопровождающаяся резким уменьшением массы, и экзотермическая, характеризующаяся острым пиком

около  $980\text{ }^\circ\text{C}$ . Первая реакция – это дегидратация каолинита; она заключается в освобождении и выделении химически связанной воды. Чем более неупорядочена структура глинистого минерала, тем ниже температура дегидратации. Минимум эндотермического эффекта соответствует выделению примерно  $75\%$  химически связанной воды, т. е. этот минимум приходится на три выделившихся иона  $\text{OH}^-$ , а один ион  $\text{OH}^-$  продолжает удерживаться до значительно более высоких температур. Это объясняется тем, что гидроксид-ионы в глинистых минералах неравноактивны: ионы,

находящиеся внутри пакета, более прочно связаны, чем ионы, расположенные на поверхности октаэдрического слоя пакета. При нагревании внешние ионы  $\text{OH}^-$  несколько сближаются и организуются в молекулу воды, выделив ион кислорода, замыкающий две разорванные связи, что можно представить схематично:



Термограммы глинистых минералов с трехслойными пакетами

отличаются от термограммы каолинита наличием выраженного эндоэффекта в интервале  $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ , связанного с выделением межпакетной воды. Рядовые глины, обычно представляющие собой смесь различных глинистых минералов, дают усредненную термограмму, на которой обычно присутствуют два эндоэффекта и экзоэффект

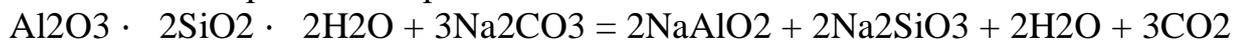
Глина, дегидратированная при  $700\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ , способна в некоторой степени регидратироваться, особенно под действием пара при высоких давлениях. Кроме того, обожженная при  $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  глина способна вступать в реакцию с известью, постепенно теряя эту способность в естественных условиях вследствие самопроизвольной регидратации.

Практическая сторона этого явления была известна уже древним римлянам, готовившим гидравлический строительный раствор из смеси свежeproкаленной глины и извести.

Указанные процессы свидетельствуют о том, что в интервале температур  $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  связи между ионами в кристаллической решетке глинистого минерала значительно ослабевают. В присутствии оксидов щелочноземельных и, тем более, щелочных

металлов связи –Si–O–Si–

и –Si–O–Al–O– частично заменяются «немостиковыми» связями –Si–O–Me. При этом слои, образованные кремнекислородными тетраэдрами, будут дробиться вплоть до образования изолированных колец, диортоструктур и даже изолированных тетраэдров. Например, при нагревании смеси каолинита и соды при температуре около 700 °С происходит реакция



Подобные процессы протекают и при совместном обжиге карбоната кальция и глины, в том числе при производстве портландцементного клинкера, гидравлической извести и романцемента.

### **Получение портландцементного клинкера**

Портландцемент представляет собой тонкоизмельченный цементный клинкер, получаемый обжигом до спекания смесей, содержащих 75–78 % мас.  $\text{CaCO}_3$  (известняк, мел, ракушечник, туф) и 22–25 % мас. глинистого компонента (глины, глинистые сланцы, лёсс). Ценным сырьем для производства портландцемента являются мергели – природные смеси известняка и глины. При нагревании отдельные компоненты смеси как испытывают

самостоятельные превращения, о которых уже шла речь (дегидратация, декарбонизация), так и вступают в химические взаимодействия, приводящие к синтезу клинкерных минералов. Сырьевая смесь составляется из расчета заданного химического

состава клинкера и оптимальной температуры обжига, поэтому часть природных компонентов можно заменить техногенными продуктами соответствующего химического состава (металлургические шлаки, золы, огарки, шламы водоочистки, отработанные катализаторы), отходами обогащения (нефелиновый шлам), другими природными компонентами (бокситы, опока, трепел).

### ***Химический и минеральный состав портландцементного клинкера***

Химический состав клинкера колеблется в сравнительно широких пределах.

Несмотря на сложный минеральный состав (портландцементный клинкер представлен силикатами, алюминатами и алюмоферритами кальция), химический состав клинкера принято выражать

массовой долей (%) оксидов. Таким образом, «главными» оксидами цементного клинкера являются оксид кальция  $\text{CaO}$ , оксид кремния  $\text{SiO}_2$ , оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , суммарное содержание которых достигает обычно 95–97 %. Кроме них в состав клинкера в небольших количествах (в виде различных соединений и в качестве изоморфных примесей) могут входить оксид магния  $\text{MgO}$ , серный ангидрид  $\text{SO}_3$ , диоксид титана  $\text{TiO}_2$ , оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , оксид марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , оксиды щелочных металлов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$ , оксид бария  $\text{BaO}$ . Применение добавок-минерализаторов приводит к появлению в клинкере заметного количества ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$ .

**Обычно содержание этих оксидов в клинкере колеблется в следующих пределах (% мас.):**

Состав	% соотношение
CaO	63–66;
SiO <sub>2</sub>	21–24;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4–8;
Fe O	2–4;
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2–4;
MgO	0,5–5;
SO <sub>3</sub>	0,3–1;
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,4–1;
TiO <sub>2</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2–0,5;
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1–0,3.

Химический анализ клинкера проводят по методикам, регламентированным ГОСТ 5382–91 (Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа). При этом определяют массовую долю оксидов кремния, кальция (в том числе свободного), магния, железа, алюминия, титана, серы, калия, натрия, марганца, хрома, фосфора, бария, хлорид- и фторид-иона, а также нерастворимого (в HCl) остатка (состоит обычно из кварцевых частичек, не вступивших в реакцию с CaO во время обжига) и потерь при прокаливании, что свидетельствует о сроке хранения вяжущего, вызвавшем частичную гидратацию клинкерных минералов и переход свободной CaO в Ca(OH)<sub>2</sub>.

### ***Влияние содержания различных оксидов на свойства клинкера и портландцемента***

Повышенное содержание оксида кальция (при условии обязательного связывания в химические соединения с кислотными оксидами) обуславливает обычно повышенную скорость твердения портландцемента, его высокую конечную прочность, но несколько .

Цементы с повышенным содержанием кремнезема в составе клинкерной части характеризуются пониженной скоростью твердения в начальные сроки при достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки; они отличаются повышенными водо- и сульфатостойкостью.

При повышенном количестве Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а следовательно и алюминатов в составе цементов, последние приобретают способность к ускоренному твердению в начальные сроки. Цемент при повышенном содержании глинозема характеризуется меньшими водостойкостью, сульфатостойкостью и морозостойкостью.

Соединения оксида железа способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые оксидом железа, при низком содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым. Относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, они в дальнейшем достигают высокой прочности. Цементы с повышенным количеством оксида железа отличаются высокой стойкостью по отношению к действию сульфатных вод. Повышенное содержание в клинкере оксида

магния вызывает неравномерность изменения объема цемента при твердении. По стандарту MgO в клинкере должно быть не больше 5 %. Ангидрид серной кислоты SO<sub>3</sub> в виде гипса необходим для регулирования сроков схватывания портландцемента. Обычно содержание гипса ограничивается пределами 1,5–3,5 %. Более высокое его содержание может вызвать неравномерное изменение объема цемента вследствие образования гидросульфата кальция.

Диоксид титана TiO<sub>2</sub> входит в клинкер с глинистым компонентом сырьевой смеси в количестве 0,1–0,5 %. При таком содержании он способствует лучшей кристаллизации клинкерных минералов, при содержании 2–4 % TiO<sub>2</sub>, замещая часть кремнезема, способствует повышению прочности цемента, а при большем содержании снижает ее.

Фосфорный ангидрид P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в небольшом количестве (0,1–0,3 %) оказывают легирующее действие на клинкер, увеличивая интенсивность твердения цемента в первые сроки и повышая его конечную прочность. При большем их количестве (1–2 %) скорость твердения цементов замедляется, а прочность снижается. Оксиды щелочных металлов Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O обычно присутствуют в клинкерах в количестве до 0,5–1 %. Если щелочей более 1 %, то это приводит к непостоянству сроков схватывания цемента и образованию высолов на поверхности растворов или бетонов.

#### **2.4.3. Минералы цементного клинкера**

Портландцементный клинкер представлен четырьмя основными «искусственными» минералами: 3CaO · SiO<sub>2</sub> (сокращенно C3S), 2CaO · SiO<sub>2</sub> (C2S), 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C3A), 4CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C4AF).

В заводских клинкерах все эти минералы содержат изоморфные примеси, поэтому следует различать, например, C3S и C2S, получаемые в лабораторных условиях из химически чистых компонентов, и твердые растворы на их основе: алит и белит, – образующиеся в цементном клинкере.

Состав обычных портландцементных клинкеров колеблется в пределах (% мас.): C3S = 45–60; C2S = 20–30; C3A = 3–15; C4AF = 10–20.

Суммарное содержание указанных минералов в клинкерах большинства заводов составляет 96–97 %. Таким образом, 75–82 % от массы клинкера приходится на долю минералов-силикатов C3S + C2S, обеспечивающих собственно вяжущие свойства, и 18–25 % – на долю минералов-плавней C3A + C4AF, обеспечивающих достаточное количество жидкой фазы в процессе обжига.

Микроструктура цементного клинкера представлена преимущественно кристаллами минералов-силикатов, между которыми находится так называемая промежуточная фаза. Промежуточная фаза включает алюминаты и алюмоферриты кальция в кристаллическом виде, а также стекловидную фазу. Следует рассмотреть подробнее основные кристаллические фазы клинкера.

**Алит.** Алитом называют фазу, представляющую собой твердый раствор C<sub>3</sub>S с MgO (до 2 %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,9–1,7 %). В алитах промышленных клинкеров

может содержаться также 0,4–1,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до 0,3 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,1 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,6 %  $\text{TiO}_2$ . Если сырье загрязнено фосфоритом, в алите может находиться до 2 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Иногда фаза алита может содержать ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . С точки зрения кристаллохимии C3S является ортосиликатом, причем содержание кальция в C3S превышает стехиометрическое для собственно ортосиликата кальция  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ . Структура C3S включает два самостоятельных мотива, один из которых представляет собой слой кремнекислородных тетраэдров, связанных ионами кальция, другой является как бы прослойкой из оксида кальция. Таким образом, структура C3S отражается минералогической формулой  $\text{CaO} \cdot \text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ . В его решетке ионы кальция и связывают тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ , и находятся в октаэдрической координации по отношению к кислородным ионам, не связанным с  $[\text{SiO}_4]$ . При этом вокруг ионов кальция образуются искаженные атомные октаэдры и создаются пустоты в структуре, способные вмещать другие атомы. Это предопределяет легкость образования твердых растворов на основе C3S. При кристаллизации из расплава C3S образует твердые растворы, захватывая в свою структуру  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ . Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  могут входить сверх стехиометрии, располагаясь в октаэдрических пустотах. Магний может изоморфно замещать в решетке  $\text{Ca}^{2+}$ , при концентрации  $\text{MgO}$  выше 2 % в клинкере появляется самостоятельная фаза – периклаз. Алюминий способен замещать  $\text{Si}^{4+}$  в тетраэдрах  $[\text{SiO}_4]$ , одновременно располагаясь в октаэдрических пустотах структуры или замещая ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в октаэдрах  $[\text{CaO}_6]$ , обеспечивая тем самым электронейтральность. Оксид железа растворяется в C3S до 1,6 %. В этих твердых растворах  $3\text{Ca}^{2+}$  замещается на  $3\text{Fe}^{3+}$ ,  $6\text{Si}^{4+}$  – на  $6\text{Fe}^{3+}$ , а различие в зарядах компенсируется одним ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенным в пустотах решетки.

Алит устойчив между 1250 и 2070 °С, при 2070 °С плавится incongruently, образуя расплав и  $\text{CaO}$  (см. рис. 22). Ниже 1250 °С он разлагается с очень малой скоростью, что позволяет сохранить его при быстром охлаждении спеченного клинкера. При обычных температурах скорость разложения алита ничтожно мала.

Алит – важнейший клинкерный минерал-силикат, определяющий высокую прочность, быстроту твердения и ряд других свойств портландцемента. В клинкере он содержится обычно в количестве 45–60 %.

На прочность и другие свойства портландцемента значительно влияют форма кристаллов алита в клинкере, их размеры, распределение по величине, степень закристаллизованности и т. п. Кристаллы алита имеют обычно шестигранную или прямоугольную форму (см. рис. 23).

**Белит.** Белит – фаза двухкальциевого силиката. Различают пять полиморфных модификаций C2S:

1420 °С 1160 °С 675 °С 530 °С

$\alpha$ -C2S  $\alpha\text{H}'$ -C2S  $\alpha\text{V}'$ -C2S  $\beta$ -C2S  $\gamma$ -C2S

Для всех модификаций C2S характерно то, что они построены из изолированных кремнекислородных тетраэдров, связанных между собой атомами кальция, координация которых от  $\alpha$ - до  $\gamma$ -формы понижается от 9 до 6. По мнению многих исследователей, переход катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в более устойчивую координацию  $[\text{CaO}_6]$  из неустойчивых  $[\text{CaO}_8]$

и  $[\text{CaO}]$  является причиной гидравлической активности. Высокой гидравлической активностью обладают  $\alpha'$ - и  $\beta$ -модификации с несовершенной кристаллизацией.

Высокотемпературные формы стабилизируются при растворении довольно значительных количеств примесей, поэтому в промышленных клинкерах встречаются редко. Наибольший интерес представляют низкотемпературные  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы. Решетка  $\beta$ -C<sub>2</sub>S построена из изолированных кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и ионов кальция двух видов: Ca 2I +, соединяющих тетраэдры в цепочки, и Ca 2II+, связывающих эти цепочки между собой и расположенных в пустотах структуры между тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$ .

Координация Ca 2I + и Ca 2II+ нерегулярная, чем и объясняют обычно его гидравлическую активность. Структура  $\beta$ -C<sub>2</sub>S нестабильна и склонна к переходу в  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, особенно при 525 °С и ниже. Низкотемпературная  $\gamma$ -форма C<sub>2</sub>S имеет структуру типа оливина  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  и в обычных условиях гидравлически пассивна. Присутствие примесных компонентов в сырье приводит к фиксации в клинкере активной  $\beta$ -формы. Роль примесей-стабилизаторов могут выполнять  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др. Вместе с тем стабильность значительно возрастает и вследствие охлаждения до обычных температур.

Белит в клинкере является  $\beta$ -формой C<sub>2</sub>S, решетка которого слегка искажена присутствием примесных ионов. Ион  $\text{Ca}^{2+}$  в решетке может быть замещен на  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , а группы  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – на  $[\text{SO}_4]^{2-}$  или  $[\text{PO}_4]^{3-}$ . Таким образом, белит представляет собой твердый раствор  $\beta$ -формы C<sub>2</sub>S, стабилизированный небольшим количеством (1–3 %) примесей. Переход  $\beta$ -C<sub>2</sub>S в  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, возможный при медленном охлаждении и недостаточной стабилизации, сопровождается увеличением объема примерно на 10 % (плотность  $\beta$ -C<sub>2</sub>S равна 3,28, а  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S – 2,97 г/см<sup>3</sup>); в результате зерна материала растрескиваются и он рассыпается в порошок. Этот процесс нежелателен, так как при температурах до 100 °С  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S практически не взаимодействует с водой и, следовательно, не обладает вяжущими свойствами.

Белит – второй основной минерал портландцементного клинкера – отличается медленным твердением, но обеспечивает достижение высокой прочности при длительном твердении портландцемента. Он содержится в клинкерах обычных портландцементов в количестве 15–30 %. Гидравлическая активность белита зависит от строения кристаллов: их величины, плотности, наличия трещин и включений.

Промежуточное вещество, расположенное между кристаллами алита и белита, включает алюмоферритную и алюминатную фазы, а также второстепенные минералы в кристаллическом виде и, наконец, стекловидную фазу. Все эти фазы при высоких температурах обжига находятся в расплавленном состоянии.

**Алюминатная фаза.** В системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  существует 5 стабильных алюминатов кальция, в портландцементном клинкере присутствует преимущественно так называемый трехкальциевый алюминат C 3А. Этот минерал не проявляет полиморфизма, плавится с разложением при 1540 °С с образованием  $\text{CaO}$  и расплава. C3А имеет кубическую решетку, кристаллизуется в виде очень мелких

шестиугольников и прямоугольников. В промышленных клинкерах С3А содержит MgO и Na<sub>2</sub>O.

**Алюмоферритная фаза.** В 1937 г. М. А. Торопов показал, что минерал браунмиллерит (C4AF) – один из составов серии твердых растворов алюминатов в ферритах. Твердые растворы в системе CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют предельные составы от C2F (область, богатая Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до CA2F (область, богатая Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Состав алюмоферритной фазы

в клинкере определяется режимом охлаждения клинкера и отношением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сырье. Обычно в портландцементных алюмоферритная фаза по своему составу близка к четырехкальциевому алюмоферриту. Поэтому C4AF при расчетах минерального состава цементного клинкера по химическому составу с известной условностью считают индивидуальным минералом. Плотность C4AF равна 3,77 г/см<sup>3</sup>. Эта фаза может содержать до 3 % K<sub>2</sub>O, 4 % MgO и 7 % SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, реальные минералы портландцементного клинкера представляют собой модифицированные минералы – мономинералы, содержащие различные модифицирующие оксиды.

**Клинкерное стекло.** Обычно клинкерное стекло присутствует в промежуточном веществе в количестве 5–15 %. Такие значительные пределы колебаний определяются условиями охлаждения клинкера. Стекло состоит преимущественно из CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В нем присутствуют обычно MgO, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O. Помимо этих основных составляющих в клинкере содержатся также и некоторые другие кристаллические образования, в частности, CaO и MgO в свободном состоянии. Содержание CaO<sub>своб</sub> не должно превышать 1 %, большее количество свободной извести снижает качество цемента и может вызвать неравномерное изменение его объема при твердении вследствие перехода CaO в Ca(OH)<sub>2</sub>. Вредное влияние MgO<sub>своб</sub> на равномерность изменения объема цемента проявляется при содержании его в количестве более 5 % в виде кристаллов периклаза размером более 10 мкм, медленно реагирующих с водой в уже затвердевшем цементе.

#### **2.4.4. Модульные характеристики цементного клинкера**

Качество цементного клинкера может быть охарактеризовано численными значениями модулей, выражающих соотношения между количествами главных оксидов, взятыми в процентах по массе. Значения модулей оказываются численно одинаковыми как для клинкера, так и для сырьевой смеси, из которой этот клинкер получают. Первоначально для характеристики состава клинкера пользовались гидравлическим модулем (иначе называемым основным). Он выражает отношение количества связанного оксида кальция к количеству кислотных оксидов: Значение основного модуля OM, обозначаемого также буквой *m*, у современных цементных клинкеров колеблется в пределах 1,7–2,4. В настоящее время качество клинкеров принято характеризовать коэффициентом насыщения КН, силикатным модулем SM (или *n*) и глиноземным модулем ГМ (или *p*). Коэффициент насыщения показывает отношение количества оксида кальция, фактически связанного с кремнеземом, к количеству его, теоретически необходимому для полного связывания оксида кремния в C 3S:

Коэффициент насыщения равен 1, если в клинкере образуется

только C3S и совсем не образуется C2S; в обратном случае, когда весь оксид кальция связывается в C2S, КН = 0,64. Клинкеры заводского изготовления имеют КН от 0,85 до 0,95. Более высокий коэффициент насыщения свидетельствует о повышенном содержании в клинкере C3S.

Это обуславливает высокие показатели прочности цементов и скорости твердения, но, с другой стороны, затрудняет спекание клинкера и увеличивает тепловыделение при гидратации. Силикатный или кремнеземный модуль СМ (или  $n$ ) показывает отношение между количеством кремнезема, вступившего в реакцию с другими оксидами, и суммарным содержанием в клинкере глинозема и оксида железа: Силикатный модуль характеризует соотношение минералов-силикатов и минералов-плавней, показывает количество расплава при обжиге. Его численное значение для обычного портландцемента колеблется от 1,7 до 3,5, а для сульфатостойкого – повышается до 4 и более.

Глиноземный или алюминатный модуль ГМ (или  $p$ ) представляет собой отношение содержания глинозема к содержанию оксида железа:

Глиноземный модуль отражает соотношение минералов-плавней в клинкере, т. е. соотношение между трехкальциевым алюминатом и железосодержащими соединениями. ГМ характеризует свойства расплава, образующегося при спекании, и прежде всего вязкость расплава (чем больше ГМ, тем больше вязкость). Значение этого модуля для обычных портландцементов находится в пределах от 1 до 2,5.

Установить содержание в клинкере основных минералов можно экспериментальными методами (прежде всего, петрографическим анализом). Приблизительно оценить минеральный состав клинкера можно на основании данных химического анализа по формулам, предложенным В. А. Киндом,

$$\% C3S = 3,8SiO_2 \cdot (3KH - 2);$$

$$\% C2S = 8,6SiO_2 \cdot (1 - KH).$$

Вид формул для расчета содержания минералов-плавней зависит от глиноземного модуля:

при ГМ > 0,64

$$\% C4AF = 3,04Fe_2O_3,$$

$$\% C3A = 2,65(Al_2O_3 - 0,64Fe_2O_3);$$

при ГМ ≤ 0,64

$$\% C4AF = 4,77Al_2O_3,$$

$$\% C3A = 1,7(Fe_2O_3 - 1,57Al_2O_3).$$

### **Физико-химические основы получения цементного клинкера**

Технология портландцементного клинкера основана на достаточно сложных физико-химических процессах, протекающих в гетерогенной системе. Результатом является получение зернистого, частично спекшегося материала, состоящего из кристаллической и стекловидной фаз. Кристаллическая часть представлена минералами алит C3S, белит C2S, алюминатной C3A и алюмоферритной C4AF фазами.

Наиболее высококачественный клинкер должен иметь монадобластическую микроструктуру, которая состоит из зерен алита и белита высокой кристалличности, распределенных равномерно по всему объему. Наиболее

важными условиями получения таких структур являются: увеличение коэффициента насыщения (КН); правильно рассчитанное время нахождения полуфабриката в высокотемпературной части печи; соблюдение параметров обжига и охлаждения клинкера.

Получение портландцементного клинкера состоит из трех технологических переделов:

1-й – подготовка сырьевой смеси;

2-й – обжиг и получение клинкера во вращающейся печи;

3-й – измельчение с одновременным смешиванием клинкера и добавок для получения готового продукта.

Каждый этап характеризуется определенными физико-химическими процессами, понимание которых позволяет правильно выбрать технологический режим и оперативно проводить его корректировку в случае изменения химического состава и физических параметров сырьевой смеси.

**Подготовка сырьевой смеси.** Существует три основных способа подготовки сырьевой смеси:

«мокрый способ», при котором измельчение и смешивание компонентов проводят в присутствии воды. В этом случае процессы диспергирования и гомогенизации интенсифицируются и достигается высокая степень перемешивания. Недостаток «мокрого способа» – резко возрастают энергетические затраты, связанные с испарением воды при одновременном увеличении длины вращающейся печи;

«сухой способ» – без использования воды при помоле;

комбинированный способ – смесь готовится «мокрым способом»,

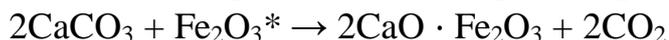
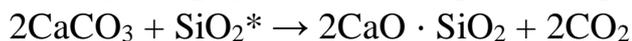
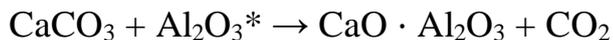
затем шлам обезвоживают и после этого передают во вращающуюся печь на обжиг.

**Обжиг и получение клинкера.** Термическая обработка сырьевой смеси для получения клинкера может быть условно разделена на 5 стадий, которым соответствуют зоны вращающейся печи.

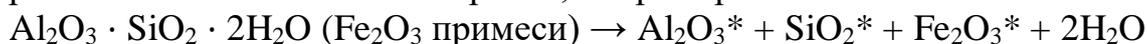
1. Зона сушки и подогрева (температура 20–600 °С). Под действием тепла топочных газов происходит нагрев смеси, интенсивное испарение воды. При «мокром способе» подготовки зона сушки и подогрева занимает до 60 % длины всей вращающейся печи, при сухом и комбинированном способе ее длина значительно меньше. При прогреве

смеси до 500 °С происходит полное выгорание органических примесей и начинается дегидратация глинистых компонентов. Для предотвращения комкования сырьевой массы в этой зоне печи устанавливаются разрыхляющие цепи (цепные завесы).

2. Зона декарбонизации (температура 600–1000 °С). В этой зоне продолжается нагревание смеси, завершается процесс дегидратации глинистых минералов и начинается реакция декарбонизации. Одновременно отмечается протекание твердофазных реакций между компонентами сырьевой смеси, интенсивность которых при повышении температуры до 1000 °С заметно возрастает. Реакции в твердом состоянии между карбонатом кальция и продуктами дегидратации глинистых минералов протекают по уравнениям



где  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$ ,  $\text{SiO}_2^*$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  – структурные группы, образующиеся при разложении глинистых минералов, например каолинита:



Таким образом, первичными продуктами твердофазных реакций

в клинкере являются минералы СА, С2S и С2F. При 900–1000 °С резко

усиливается разложение карбоната кальция с образованием свободного оксида

кальция. Участок печи, на котором реализуются эти процессы, называется зоной декарбонизации или зоной кальцинирования.

В этой зоне печи потребление тепла наибольшее, так как реакция



является эндотермической реакцией, идущей с большим поглощением тепла (1780 кДж на 1 кг  $\text{CaCO}_3$ ).

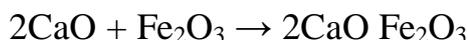
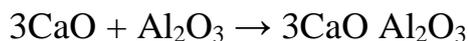
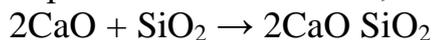
3. Зона экзотермических реакций (температура 1000–1250 °С).

На участке вращающейся печи, где температура материала достигает

1000–1100 °С и где основная масса  $\text{CaCO}_3$  уже превратилась в свободный СаО и

частично в С2S, СА и С2F, интенсивно протекают твердофазные реакции

образования силикатов, алюминатов и ферритов кальция



Образование указанных соединений сопровождается значительным выделением

тепла (до 420 кДж на 1 кг клинкера), что приводит к интенсивному повышению

температуры материала (на 150–200 °С) на коротком участке печи в несколько

метров. В этой зоне с повышением температуры материала возрастает скорость

образования С2S, а также ранее образовавшийся СА переходит через промежуточные соединения в С3А.

4. Зона спекания (температура 1300–1450 °С). К концу экзотермической зоны

температура материала достигает примерно 1300 °С.

К этому времени он состоит преимущественно из С2S, С3А, С4АF или С2F и

некоторого количества свободного СаО. При температуре 1300 °С появляется жидкая

фаза, в которой растворяются образовавшиеся кристаллические фазы (С3А, С4АF,

MgO и СаО, последним растворяется С2S). Насыщение расплава СаО способствует

образованию трехкальциевого силиката, определяющего основные свойства

портландцемента. Установлено, что реакция



не протекает между твердыми веществами, а осуществляется только при растворении

исходных веществ в расплаве. С3S обладает меньшей растворимостью в жидкой фазе

и выпадает из расплава в виде мелких кристаллов, которые впоследствии

увеличиваются. Выделение из расплава С3S сопровождается понижением в нем

концентрации  $C_2S$  и  $CaO$ , что приводит к переходу в расплав новых порций этих веществ. Это обуславливает дальнейший ход процесса образования в расплаве и выделения из него  $C_3S$  до почти полного связывания свободного  $CaO$  с  $C_2S$ . При нагреве материала до  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  увеличивается скорость образования алита. Дальнейший нагрев и увеличение длительности выдержки при этой температуре, с одной стороны, увеличивает содержание алита в клинкере, но, с другой – приводит к чрезмерному росту его кристаллов вследствие рекристаллизации, что ухудшает качество клинкера. Объем жидкой фазы и температура ее появления определяются образующимися алюминатом и алюмоферритами кальция, количество которых в свою очередь напрямую связано с химическим составом исходного сырья. Для предотвращения снижения качества вырабатываемого портландцемента объем жидкой фазы не должен быть слишком большим. Обычно количество расплава при спекании составляет 20–30 % от объема начавшей спекаться массы. Для получения портландцемента высокого качества (с высоким содержанием  $C_3S$ ) используются добавки-минерализаторы (флюорит  $CaF_2$ , кремнефтористые натрий  $Na_2SiF_6$  или магний  $MgSiF_6$ , оксиды железа в виде руды или колчеданных огарков, гипс, фосфогипс и др.). Такие добавки снижают температуру процесса, увеличивают подвижность расплава, являются катализаторами реакции алитообразования и препятствуют росту его кристаллов.

5. Зона охлаждения. Охлаждение клинкера осуществляется потоком воздуха и должно производиться по возможности максимально быстро с целью застывания жидкой фазы в виде так называемого клинкерного стекла с минимальным содержанием кристаллов  $C_3A$ ,  $C_4AF$  и  $MgO$ . Высокое содержание стеклофазы в готовом портландцементе способствует повышению его химической активности и сульфатостойкости. Быстрое охлаждение также способствует стабилизации фазы алита.

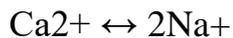
**Измельчение клинкера.** Окончательное охлаждение (до  $90\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ ) клинкера осуществляется в специальных холодильных установках, соединенных с вращающейся печью. Портландцементный клинкер представляет собой спек с агрегатами до 60 мм. Для получения готового портландцемента клинкер необходимо тонко измельчить. Измельчение и одновременное смешивание с добавками (гипсом, опокой, золами и т. п.) производят в барабанных мельницах большой производительности.

#### ***Изоморфизм в минералах портландцементного клинкера***

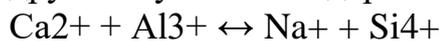
Следует рассмотреть подробнее особенности изоморфизма в реальных клинкерных фазах, содержащих комплекс примесей в решетке, что обуславливает изменение структуры кристаллов и их свойств.

Минералы клинкера построены из таких элементов ( $Ca$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Si$ ), которые обладают наибольшей по сравнению с другими элементами Периодической системы способностью к разнообразным замещениям. Эта особенность минералов клинкера очень важна, так как практически все примеси в исходном сырье, включая те, которые поступают с промышленными отходами, могут войти в структуру минералов

клинкера. Однако при этом всегда надо иметь в виду, что каждый из минералов может разместить в своей решетке лишь определенное количество примесей, зависящее прежде всего от особенностей его структуры. Эту сумму оксидов обычно называют либо предельной растворимостью твердого раствора, либо изоморфной емкостью. Наибольшее количество примесей сосредоточивается в алюминатной (в пересчете на оксиды 12–13 % мас.) и алюмоферритной (около 10–11 % мас.) фазах клинкера благодаря своеобразию их структур. Изоморфная емкость  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – около 6 % мас. Наименьшее же количество примесей размещается в решетке  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – около 4 % мас. Для минералов клинкера распространенным типом зоморфизма является гетеровалентный, наиболее выгодный для этой группы минералов. Так, например, при образовании твердых растворов  $\text{Na}_2\text{O}$  в С3А ион  $\text{Na}^+$  занимает позиции  $\text{Ca}^{2+}$  и компенсация заряда происходит по схеме



Вероятность такого замещения обусловлена наличием крупных полостей в решетке С3А, в которых и размещается компенсирующий валентность атом натрия. Если же ввести в исходные материалы другие компоненты, например кремнезем, то появление натрия в решетке С3А может происходить и другим путем благодаря иной компенсационной схеме, а именно:



Каждое изоморфное замещение приносит свои искажения структуры минерала, а следовательно, и изменения его свойств. Если принять во внимание, что в каждом из минералов клинкера заключен целый комплекс изоморфных примесей, то можно представить себе, насколько структура твердого раствора далека от «идеальной» структуры

«чистых» минералов. Чем больше пар гетеровалентных изоморфных замещений в структуре минерала, тем большие искажения претерпевает структура, за счет чего могут быть значительно улучшены технические качества минералов и материалов, их содержащих (активность, размалываемость). Гетеровалентные изоморфные замещения являются причиной нарушения стехиометрии оксидов 3:1 и 2:1 в алите и белите и избыточного количества  $\text{CaO}$  в них за счет выполнения дополнительными ионами кальция роли компенсатора валентности. Указанная способность минералов клинкера включать в свои структуры значительные количества примесей вместе с избытком  $\text{CaO}$  в трех- и двухкальциевом силикатах свидетельствует о неправильности расчета количества минералов в клинкере по данным химического анализа

на «чистые» С

3S, С2S, С3А, С4АF.

## 2.5. Получение глиноземистого цемента

Глиноземистым цементом называется быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, состоящее преимущественно из низкоосновных алюминатов кальция и получаемое тонким измельчением

обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси извести (известняка) и бокситов.

Глиноземистый цемент характеризуется значительным содержанием глинозема,

откуда и название «глиноземистый». Кроме того, встречается еще ряд других названий: бокситовый, алюминатый, электроцемент, плавленный цемент и др.

Химический состав глиноземистых

цементов колеблется в следующих пределах (% мас.):  $Al_2O_3$  – 35–55;

$CaO$  – 35–45;  $SiO_2$  – 5–10;  $Fe_2O_3$  – 0–15. Входящие в состав глиноземистого цемента оксиды в отличие от портландцемента образуют главным образом не силикаты, а алюминаты кальция.

Для всех алюминатов кальция характерен одинаковый структурный мотив – устойчивые анионные комплексы из тетраэдров  $[AlO_4]^{5-}$  и октаэдров  $[AlO_6]^{9-}$ , в вершинах которых располагаются атомы кислорода, а в центре – атомы алюминия. Они отличаются высокой склонностью к объединению между собой с возникновением более сложных структур (кольца, цепочки и т. д.).

Трехкальциевый алюминат  $C_3A$  образуется только при получении портландцементного клинкера. Структура  $C_3A$  представляет собой восемь шестичленных колец из  $[AlO_4]^{5-}$ , связанных атомами кальция.

Соединение  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  встречается как в портландцементном, так и в глиноземистом клинкере.

Решетка  $C_{12}A_7$  значительно деформирована, и в ней имеются большие пустоты, которые легко могут быть заполнены одновалентными ионами, что способствует ускорению гидратации и поглощению гидроксильных ионов при высокой температуре. Максимальное поглощение воды составляет 1,3 %, при этом образующиеся соединения соответствуют формуле  $C_{12}A_7H$ .

Моноалюминат кальция  $CaO \cdot Al_2O_3$  является основным минералом глиноземистого клинкера. Структура  $CA$  представлена тетраэдрами  $[AlO_4]^{5-}$  и ионами кальция, расположенными в октаэдрических пустотах. Эта структура соответствует структуре тридимита, в которой все

атомы кремния замещены атомами алюминия. Это обуславливает необычное трехмерное размещение тетраэдров. Структура сильно искажена большими ионами кальция. Два из трех ионов кальция координированы шестью ионами кислорода, а третий окружен девятью ионами кислорода. Соответственно расстояние  $Ca - O$  для  $CaI$  и  $CaII$  изменяется от 0,231 до 0,272 нм, а для  $CaIII$  – от 0,236 до 0,317 нм. Этим объясняется высокая гидратационная активность  $CA$ .

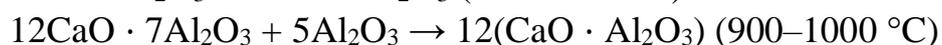
В решетке  $CA_2$  атомы алюминия тетраэдрически скоординированы кислородом.  $CA_2$  выкристаллизовывается из расплавов в виде игл или пластинок.  $CA$

$2$  гидратируется медленно. Активизировать его можно с помощью добавки  $Ca(OH)_2$  или внедрением в его решетку различных элементов, например  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  и т. д.

Гексаалюминат кальция  $CaO \cdot 6Al$

$2O_3$  ( $CA_6$ ) не гидратируется при обычной температуре, поэтому его наличие в глиноземистом цементе снижает прочность цементного камня.

Образование минералов идет по схеме



Разложение  $\text{CaCO}_3$  происходит в интервале 600–1000 °С, образовавшийся  $\text{CaO}$  реагирует с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с получением  $\text{C12A7}$  и  $\text{CA}$ . Появление

двенадцатикальциевого семиалюмината наряду с моноалюминатом

кальция является следствием быстрой диссоциации  $\text{CaCO}_3$  в интервале 600–800 °С и образования в системе  $\text{CaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  значительного

количества  $\text{CaO}$ . При повышении температуры до 1000 °С ускоряется

взаимодействие глинозема с  $\text{CaO}$ , в результате чего резко повышается

количество  $\text{CA}$  в продукте обжига (спеке) и уменьшается содержание  $\text{C12A7}$ . При

температуре 1200 °С появляются микрорасплавы, способствующие ускорению

реакций взаимодействия компонентов. Повышение температуры до 1300 °С

сопровождается полным усвоением извести. Образование  $\text{CA}_2$  происходит за счет

реакции взаимодействия  $\text{CA}$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Как показывают многочисленные исследования, реакции в твердом состоянии

являются, как правило, многоступенчатыми, с образованием промежуточных

соединений. Последовательность возникновения новых фаз определяется не их

химическим потенциалом, а работой их образования. В тех случаях, когда структуры

наиболее выгодных в термодинамическом отношении новых соединений будут мало

отличаться от структур исходных веществ, они одновременно окажутся

и первичными, и наиболее устойчивыми. И наоборот, если новые структуры наиболее

выгодны в энергетическом отношении, но очень далеки от структур исходных

компонентов, то возникают кинетические трудности прямого перехода исходных

соединений в эти структуры. Поэтому первыми в таких условиях будут появляться

промежуточные, близкие по структуре к исходным, соединения, хотя энергетически

они менее выгодны. Этим объясняется то обстоятельство, что продукт обжига во всех

смеськах  $\text{CaO}$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет поликомпонентный состав. Продукт обжига смеси  $\text{CaO} :$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 12:7$  содержит  $\text{C3A}$ ,  $\text{C12A7}$  и  $\text{CA}$ . Смесь, рассчитанная на получение моноалюмината кальция, содержит  $\text{CA}$ ,  $\text{C12A7}$  и небольшое количество  $\text{CA}_2$ .

Продукт обжига смеси  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$  содержит  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Расчетный

фазовый состав достигается при значительном увеличении длительности обжига или

повышенной температуре обжига, особенно при плавлении. Важной стадией

процесса синтеза алюминатов кальция является диффузия

ионов, поэтому введение в сырьевую смесь веществ с малой энергией химических

связей интенсифицирует процесс образования минералов.

Минеральный состав обычных глиноземистых цементов представлен

преимущественно низкоосновными алюминатами кальция  $\text{CA}$  и  $\text{CA}_2$ , которые и

обуславливают его свойства как быстротвердеющего высокопрочного вяжущего

вещества. При этом главная роль принадлежит моноалюминату кальция; количество

$\text{C12A7}$  и  $\text{CA}_2$  относительно невелико.

Моноалюминат кальция в смеси с водой гидратируется и, твердея, дает камень высокой прочности. Двенадцатикальциевый семиалюминат в смеси с водой быстро схватывается и твердеет. Прочность его достигает вначале значительной величины, а с течением времени снижается. Диалюминат кальция, содержащийся в обычных цементах примерно в пределах 20–30 %, при твердении характеризуется высокой прочностью, но относительно медленно нарастающей.

Обычно в глиноземистых цементах содержится небольшое количество  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, характеризующегося медленным твердением, а также геленит  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , практически не взаимодействующий с водой при обычных температурах. Эти компоненты ухудшают вяжущие свойства глиноземистого цемента, в особенности геленит, который, связывая глинозем в инертное вещество, уменьшает содержание активных алюминатов кальция в вяжущем. Каждый процент кремнезема дает 4,5 % балластного соединения геленита, поэтому содержание  $\text{SiO}_2$  в сырье должно ограничиваться минимальными пределами (до 4–5 %).

Оксиды железа в глиноземистых цементах представлены обычно в виде твердых растворов – от  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  до  $\text{C}_2\text{F}$ . Оксид магния присутствует в виде магнезиальной шпинели  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , периклаза  $\text{MgO}$  или окерманита  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Как уже отмечалось, для производства глиноземистого цемента используют чистые известняки и бокситы. Наряду с бокситами для производства глиноземистого цемента применяют иногда алюминиевые шлаки и шамот из высокоглиноземистых глин, однако в этом случае получается глиноземистый цемент пониженного качества.

Существуют два способа производства глиноземистого цемента:

обжиг до спекания и обжиг до плавления. В первом случае тщательно измельченные и размолотые сырые материалы обжигаются так же, как и портландцементный клинкер, до спекания во вращающейся или шахтной печи. Этот способ применяется редко, так как температура спекания глиноземистой сырьевой смеси близка к температуре плавления (1250–1350 °С – спекание и 1400–1450 °С – плавление).

Кроме того, получить качественный глиноземистый цемент по этому способу можно только из высококачественных бокситов с небольшим содержанием кремнезема и оксида железа.

Во втором случае грубоизмельченную смесь известняка или извести и боксита плавят в специальных электрических или доменных печах. Процесс плавления ведется в восстановительной среде, вследствие чего происходит восстановление оксида железа до металлического железа, которое, соединяясь с кремнием, восстанавливаемым из кремнезема, образует ферросилиций. Последний, обладая большим удельным весом, находится в нижнем слое расплавленной массы, а верхний слой состоит из жидкого сплава, представляющего собой очищенный от примеси кремнезема глиноземистый цемент. Отделение образующегося металлического железа производится электромагнитами после тонкого помола охлажденного продукта. Плавка в электрических и доменных печах позволяет использовать бокситы с повышенным содержанием примесей. Это обусловило преимущественное применение таких способов производства глиноземистого цемента.

На качество цемента, получаемого плавлением в тех или иных печах, сильно влияет

режим охлаждения расплавов. При быстром охлаждении структура материала становится стекловидной, причем при помоле получается цемент пониженного качества. Медленное охлаждение расплава приводит к хорошей кристаллизации алюминатов кальция, которые в таком виде обладают повышенными вяжущими свойствами.

## 2.6. Расширяющиеся и напрягающие цементы

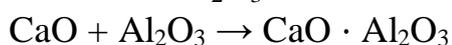
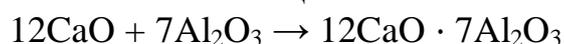
Пористая структура затвердевшего цемента и его усадка являются причинами водопроницаемости бетонных конструкций. Для ряда строительных нужд необходимо применять безусадочный или даже расширяющийся цемент. Такие цементы получают на основе и портландцемента, и глиноземистого цемента путем добавления к ним так называемых расширяющихся добавок.

Применение расширяющихся цементов основано на расширении образующегося при их твердении этtringита – гидросульфоалюмината кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (31-32)\text{H}_2\text{O}$ , причем в данном случае это расширение является положительным фактором, так как происходит в начальной стадии твердения, когда образование структуры еще не завершено.

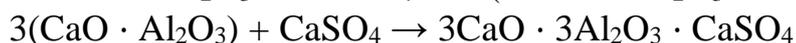
В качестве расширяющихся добавок можно применять смеси с высоким содержанием алюминатов и сульфатов кальция. В настоящее время в качестве такой добавки используют синтетические сульфоалюминатные клинкеры, получаемые обжигом при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  соответствующих сырьевых смесей. В системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4$  наряду с алюминатами кальция образуется соединение  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  ( $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ ).

Структура сульфоалюмината кальция содержит псевдоячейку  $2(\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4)$  и образуется из непрерывного трехмерного каркаса многогранников, вершины которых заняты Al. Тетраэдры  $[\text{SO}_4]$  расположены в центре каждой ячейки, а атомы кальция размещены в центре гексагональных поверхностей. В процессе синтеза сульфоалюмината кальция при обжиге смеси, состоящей из  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ , небольшое количество свободного оксида кальция обнаруживается уже при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . При дальнейшем

повышении температуры его количество повышается, достигая максимума при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . В интервале  $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$  количество  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  уменьшается за счет образования алюминатов кальция:



Сульфоалюминат кальция образуется при  $1000-1300\text{ }^\circ\text{C}$  в результате взаимодействия алюминатов кальция с ангидритом:



Выше  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  сульфоалюминат разлагается с образованием алюминатов кальция, свободной извести и  $\text{SO}_3$  (в виде газовой фазы).

Лимитирующей стадией процесса образования сульфоалюмината кальция является как непосредственное химическое взаимодействие компонентов смеси твердых веществ, так и диффузия ионов в зону реакции, поэтому при замене в сырьевой смеси  $\text{CaCO}_3$  на более реакционноспособный  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

образование  $C_3A$   $3CS$  происходит уже при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Получение сульфоалюмината кальция еще более ускоряется, если в качестве глиноземсодержащего компонента взят гидроксид или сульфат алюминия.

При наличии в сырьевой смеси  $Fe_2O_3$  и  $SiO_2$  могут образоваться сульфоферриты кальция состава  $3CaO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot CaSO_4$ ,  $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4$

и сульфосиликат кальция  $2(2CaO \cdot SiO_2)CaSO_4$ . Наличие примесных количеств  $Fe_2O_3$  в сырье не ухудшает качества клинкера, так как

$3CaO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot CaSO_4$  образует твердые растворы с  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ,

обозначаемые обычно формулой  $3CaO \cdot 3(Al,Fe)_2O_3 \cdot CaSO_4$ . Увеличение содержания  $Fe_2O_3$  свыше  $4\%$  мас. приводит к снижению содержания  $C_3A$   $CS$

$3$  в спеке и появлению алюмоферритов кальция. Избыточный  $SiO_2$

$2$  (начиная с  $2\%$  мас.) уменьшает количество  $C_3A$   $3CS$  за счет

реакции образования геленита  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ :



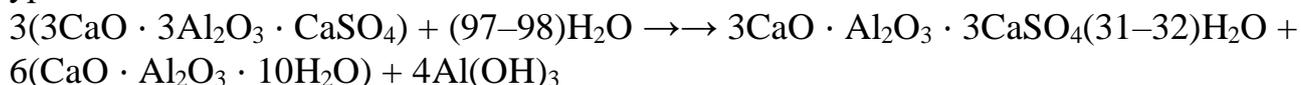
Во избежание образования геленита в сырьевую смесь необходимо вводить  $CaO$  в количестве, необходимом для связывания всего  $SiO_2$  в  $C_2S$ . В присутствии извести под воздействием  $SiO_2$  разложения не происходит.

Полученный сульфоалюминатный клинкер измельчают совместно с

портландцементом и гипсом. Соотношение между компонентами

подбирают таким образом, чтобы получить цемент с требуемым объемным расширением.

Реакцию взаимодействия сульфоалюмината кальция с водой можно выразить уравнением



Сочетание этtringита  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4(31-32)H_2O$  и гидроксида алюминия при гидратации обуславливает самоуплотнение структуры, обеспечивая лучшее

заполнение пор и капилляров продуктами гидратации. Структура твердеющего

цементного камня характеризуется наличием вытянутых кристаллов этtringита,

образующих сетку, ячейки которой заполнены гелевой фазой. В присутствии

сульфоалюмината кальция и гипса интенсифицируется процесс гидратации алита

и белита, в результате чего образуются низкоосновные гидросиликаты кальция,

уплотняющие структуру камня.

## Модули самостоятельной работы

4-таблица

№	НАЗВАНИЕ И КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ	
1	Элементы I A группы Периодической системы. Получение H и Na – натрия и изучение их свойств.	
2	Получение из элементов I B группы Периодической системы (Cu – медь, Ag – серебро, Au-золото) и свойства.	
3	Свойства элементов группы II B из Периодической системы (Zn –рух, Cd-кадмий) и их использование.	
4	Свойства элементов группы V A Периодической системы (P-фосфор, N-азот) и изучение их использования.	
5	Получение, свойства и использование из элементов группы VI A Периодической системы (О-кислород).	
6	Свойства и использование элементов VIII B – боковых групп Периодической системы ( Fe – железо, Со-кобальт, Ni-никель).	
7	Химические процессы. Энергетика химических процессов. Эффект теплоты химической реакции.	
8	Методы получения солей.	
9	Физические и химические свойства воды.	
10	Жёсткость воды и методы её устранения.	
11	Химические соединения, используемые в производстве цемента.	
12	Химические соединения, используемые в производстве стекла.	
13	Полимерные материалы, используемые в народном хозяйстве, строительстве.	
14	Роль строительной химии как науки в охране	

	окружающей среды.	
15	Химические и экологические проблемы (Проблемы химии и экологии).	
16	Подготовка наглядных пособий по предмету “Химия”, химической промышленности.	
17	Сбор и подготовка сведений об учёных, внёсших свой вклад в развитие химической промышленности, предмета “Строительная химия” в Республике Узбекистан.	
	<b>Всего</b>	

## ГЛОССАРИЙ

№	Инглиз тилида	Атаманинг рус тилидаги изохи	Атаманинг ўзбек тилидаги изохи
.	Aggregate state-the presence of matter in gaseous, veined or solid state	Агрегатное состояние - нахождение вещества газообразном, жидком или твёрдом состоянии	Агрегат ҳолат -бир модданинг газ суюқ ёки қаттиқ ҳолда мавжуд бўлиши.
.	Adsorbent-substance absorbing gaseous or liquid substance	Адсорбент- вещество поглощающее газообразное или жидкое вещество	Адсорбент- газ ёки уюқликни ютувчи модда
.	An acceptor is an atom or an ion that receives paired electrons	Акцептор- атом или ион принимающий парные электроны	Акцептор -электрон жуфтани қабул қилувчи атом ёки ион
.	Allotropy are identical in composition but differ in the chemical composition of simple substances	Аллотропия- одинаковы составом но отличающиеся по химическому составу простые вещества	Аллотропия- элементнинг кимёвий хоссалари билан фарқ қиладиган бир неча оддий модда қўринишида мавжуд бўлиш ҳодисаси.
.	Aluminum Termination of metals with aluminum	Алюмотермия восстановление металлов с помощью алюминия	Алюмотермия - металларни алюминий билан қайтариш.жараёни
.	Amphoteric properties-the ability of minerals to interact with acids and alkalis to form salts	Амфотерные свойства- способность химических веществ взаимодействовать	Амфотермик - кимёвий моддаларни кислота, ҳам ишқор

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI  
OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI  
TOSHKENT ARHITEKTURA QURILISH INSTITUTI

O'QUV-USLUBIY BOSHQARMA  
TOMONIDAN RO'YXATGA OLINDI

№ 331/p  
30.06 2021-yil

"TASDIQLAYMAN"

A.U.Mirisaev

(OTM rektori, t.b.)

2021-yil 30.06

"QURILISH KIMYOSI"  
FAN DASTURI

Bilim sohasi	100 000	- Ta'lim
	700000	- Muxandislik, ishlov berish va qurilish soxalari
Ta'lim sohasi	710000	- Muhandislik ishi.
	720000	- Ishlab chiqarish va ishlov berish soxalari
	730000	- Arxitektura va qurilish
	520000	- Atrof muhit
Ta'lim yo'nalishi	60112400	- Professional ta'lim (60730300-Qurilish (bino va inshootlarini loyixalash, qurish)
	60112400	-- Professional ta'lim (60730400-Muxandislik kommunikatsiyalari tuzilishi va montaji)
	60711300	- Metrologiya, standartlashtirish va mahsulot sifati menejmenti (qurilish)
	60720600	- Materialshunoslik va yangi materiallar texnologiyasi (qurilish)
	60730200	- Shahar qurilishi hamda kommunal infratuzilmani tashkil etish va boshqarish
	60730300	- Qurilish (Binolar va inshootlar loyixalash, qurish)
	60730400	- Muhandislik kommunikatsiyalari qurilishi va montaji (turlari bo'yicha)
	63730500	- Suv ta'minoti va kanalizatsiya tizimlarini loyihalashtirish va ekspluatatsiyasi
	60730600	- Devorboq va pardozboq qurilish materiallari texnologiyasi
	60730700	- Qurilish materiallari, buyumlari va konstruksiyalarini ishlab chiqarish
	60730900	- Gidrotexnika qurilishi (daryo inshootlari va gidroelektrostansiyalar qurilishi)
	60731000	- Qiymat injiniringi va ko'chmas mulk ekspertizasi
	60710400	- Ekologiya va atrof muhit muhofazasi (qurilish)

<b>Фан/модуль коди</b> <b>QK1103</b> бакалавр	<b>Ўқув</b> <b>йили</b> 2021-2022	<b>Семестр</b> 1	<b>- Кредитлар</b> 4	
<b>Фан/ модуль тури</b> Мажбурий	<b>Таълим тили</b> Ўзбек/ рус		<b>Хар ҳафтадаги соатлар</b> 4	
<b>1.</b>	<b>Фаннинг номи</b>	<b>Аудитория соатлари (соат)</b>	<b>Мустақил таълим (соат)</b>	<b>Жами юклама (соат)</b>
	<b>Қурилиш кимёси</b>	<b>60</b>	<b>60</b>	<b>120</b>
<b>2.</b>	<p><b>I. Фаннинг мазмуни</b></p> <p>Фанни ўқитишдан мақсад – «Қурилиш кимёси» фани талабалар билимларини чуқурлаштириш мақсадида, талабаларни модда (атом ва молекулалар) тузилишга доир назарияларнинг ривожланиши, қурилиш кимёсини жуда муҳим мавзуларини ўзлаштириш учун йўналтиради. Табиий бойликларнинг тарқалиши, таркиби ва хоссалари, улардан керакли моддаларни ажратиб олиш жараёнларини ўрганиш ва моддаларни қурилиш саноатида қўллаш (боғловчи материалларнинг таркиби (цемент, гипс, шиша, керамика, полимер моддалар ), уларнинг олиниши, табиатда учраши ва кимёвий хоссаларини ўргатади.) қурилиш кимёси фанининг асосий мақсадларидан бири ҳисобланади.</p> <p>Фаннинг вазифаси – «Қурилиш кимёси» фанини илмий ва амалий жиҳатларини ўрганиш; қурилиш кимёси фанининг қурилиш ва халқ хўжалигидаги роли катта аҳамиятга эга эканлигини талабаларга тушунтириш; қурилиш кимёси фани ҳақида умумий тушунчалар бериш ва фаннинг аҳамияти тўғрисида талабалар билимларини чуқурлаштириш; қурилиш кимёси фанини илмий ва амалий асосларини ўргатишдан иборат. Бунда илмий услублар, қонун, гипотеза, назария ва таълимотлардан фойдаланилади. Буларни ўргатиш дунёдаги илм фанда эришилаётган ютуқлар ва янгиликлар билан қўшиб олиб борилади.</p> <p><b>II. Асосий назарий қисм (маъруза машғулоти)</b></p> <p><b>II.I. Фаннинг таркибига қуйидаги мавзулар киради:</b></p> <p><b>1 – мавзу. Қурилиш кимёси фанига кириш. Ноорганик бирикмалар ва уларни қурилишдаги аҳамияти</b></p> <p>Қурилиш кимёси фанининг моҳияти, унинг бошқа фанлар билан боғлиқлиги, аҳамияти, модда, молекула ва кимёвий элемент туғрисидаги тушунчалар, атом– молекуляр таълимот. Ноорганик бирикмалар, уларнинг хоссалари ва қурилишда аҳамияти.</p> <p><b>2-мавзу. Кимё фанининг асосий қонунлари.</b></p> <p>Массалар сақланиш қонуни. Таркибнинг доимийлик қонуни. Авогадро</p>			

конуни. Эквивалентлар конуни. Ҳажмий нисбатлар конуни. Газ конунлари.(Қурилиш материаллари асосида тушунтириш)

### **3-мавзу. Атом тузилиши. Кимёвий боғланиш.**

(Қурилиш материаллари асосида тушунтириш)

Атом тузилиши. Атомда электронларнинг энергетик ҳолати. Квант сонлари ва уларнинг физик маъноси, электрон булутлар формаси, Паули принципи Хунд ва Клечковский қоидалари уларни атом орбиталларини электронлар билан тўлиб бориши.

Даврий система ва унинг тузилиши. Даврий қонун ва даврий системанинг замонавий талқини ва аҳамияти.

Кимёвий боғланиш. Кимёвий боғланишнинг турлари: ион боғланиш, ковалент боғланиш. Металл боғланиш.

### **4-мавзу. Термокимёвий жараёнлар.**

Термокимёвий жараёнлар. Экзотермик ва эндотермик реакциялар.

Моддаларни ҳосил бўлиш иссиқлиги. Эриш иссиқлиги. Реакцияларнинг иссиқлик эффекти. Гесс қонуни. Энтальпия ва энтропия. Гиббс энергияси.

### **5-мавзу. Реакция тезлиги ва кимёвий мувозанат.**

Кимёвий кинетиканинг асосий тушунчалари. Реакция тезлиги, реакция тезлигига таъсир қилувчи омиллар: концентрация, ҳарорат, босим, катализатор. Каталитик реакциялар, гомоген ва гетероген катализ. Қайтар ва қайтмас реакциялар. Кимёвий мувозанат. Кимёвий мувозанат доимийси. Кимёвий мувозанатнинг силжиши (Ле-Шателье тамойили) ва унинг қурилиш саноатидаги аҳамияти.

### **6-мавзу. Эритмалар. Электролит эритмалар.**

Эритмалар уларнинг турлари. Эрувчанлик. Эритмалар концентрациясини ифодалаш усуллари. Эритмаларнинг хоссалари. Эритмаларни қурилишда ишлатилиши. Эритмаларнинг қайнаш ва музлаш ҳароратлари. Газларнинг эрувчанлиги, Генри қонуни. Осмос ходисаси ва осмотик босим.

Электролитик диссоцияланиш назарияси (Аррениус назарияси). Диссоцияланиш даражаси ва доимийси. Кучли ва кучсиз электролитлар. Сувнинг диссоцияланиши ва ион кўпайтмаси. Водород кўсаткичи (рН). Тузларнинг гидролизи. Гидролиз даражаси ва гидролиз доимийси. Гидролизнинг аҳамияти.

### **7-мавзу. Металларнинг умумий хоссалари.**

Металларни табиатда учраши, олиниши. Уларни физик хоссалари. Металларни кимёвий хоссалари Қотишмалар. металларни қурилишда ишлатилиши. Металларни активлик қатори. Металлар коррозияси ва уни олдини олиш усуллари. Оксидланиш қайтарилиш реакциялари

### **8-мавзу. Электрокимёвий жараёнлар.**

. Гальваник элементлар ва уларнинг турлари. Нернст тенгламаси, гальваник элементларнинг электр юритувчи кучини аниқлаш. Аккумуляторлар.

Электролиз. Фарадей қонунлари.

### **9-мавзу. I А гуруҳ элементлари ва уларни қурилишда аҳамияти.**

Даврий системани ишқорий металллар гуруҳи. Уларни табиатда учраши, олиниши ва физиковий хоссалари. Элементларни электрон формулалари ва кимёвий хоссалари ва ишлатилиши. Шиша ва бошқа қурилиш материалларини ишлаб чиқаришидаги роли.

### **10-мавзу. II А гуруҳ элементларини қурилишдаги аҳамияти.**

Даврий системанинг II-А гуруҳ элементлари (Mg ва Ca мисолида). Умумий тушунча. Табиатда учраши, кимёвий хоссалари, ва улар бирикмаларининг қурилиш соҳасида ишлатилиши. Сувнинг қаттиқлиги ва уни йўқотиш усуллари. Охак, цемент, мрамар ва турли қурилиш материалларини ишлаб чиқаришдаги аҳамияти.

### **11-мавзу. III А гуруҳ элементлари ва уларни қурилиш соҳасида ишлатилиши.**

Даврий системанинг III-А гуруҳ элементлари (Al мисолида). Умумий тушунча. Табиатда учраши, кимёвий хоссалари, ва улар бирикмаларининг қурилиш соҳасида ишлатилиши.

### **12-мавзу. IV А гуруҳ элементлари ва уларни бирикмаларини қурилишда қўлланилиши.**

Даврий системанинг IV-гуруҳ элементлари. Умумий тушунча, табиатда учраши, олиниши, физик ва кимёвий хоссалари. Кремний ва углерод бирикмалари, уларни қурилишдаги аҳамияти ва ишлатилиши (цемент, ойна, томбоп материаллар ишлаб чиқаришда кремнийни ишлатилиши.). Силикатлар.

### **13-мавзу. Даврий системанинг VIII В гуруҳ элементлари ва уларни қурилишда ишлатилиши.**

Даврий системанинг VIII-В гуруҳ элементлари (Fe, Co ва Ni мисолида). Умумий тушунча. Табиатда учраши, кимёвий хоссалари, ва улар бирикмаларининг қурилиш соҳасида ишлатилиши.

### **14-мавзу. Юқори молекуляр бирикмалар.**

Полимерлар ҳақида тушунча, уларни олиниши (пластмассалар, резиналар, клейлар ва бошқалар), хоссалари, қурилишда, комунал-маиший, хўжалик ва лак-бўёқ соҳаларида ишлатилиши ва аҳамияти.

### **15-мавзу. Боғловчи моддалар.**

Боғловчи моддалар ҳақида тушунча, уларни олиниши (гипслар, портланцемент, алибастр, цемент ва бошқалар), хоссалари, қурилишда ва бошқа соҳаларида ишлатилиши ва аҳамияти.

## **III. Амалий машғулотлар ва лаборатория ишлари бўйича кўрсатма ва тавсиялар (лаборатория ишлари, амалий мағулот, мустақил таълим)**

III.I. Амалий машғулотлар учун қуйидаги мавзулар тавсия этилади:

1. Ноорганик бирикмаларга оид мисоллар ечиш.
2. Кимёнинг асосий қонунлари ва улар бўйича мисол масалалар ечиш.

3. Атомда электрон орбиталарнинг тузилиши. Квант сонлари, элементларини электрон формулаларини мисоллар асосида келтириб чиқариш. Кимёвий боғланиш турларини ўрганиш ва мисоллар ечиш.
4. Термокимёвий жараёнларга оид масалалар ечиш.
5. Реакция тезлиги. Кимёвий реакция тезлиги ва унга таъсир этувчи омилларнинг ўрганиш. Масалалар ечиш.
6. Эритмалар концентрациясини ифодалаш усуллари, масалалар ечиш.
7. Оксидланиш - қайтариш реакцияларининг тенгламаларини тузиш усуллари ва мисоллар асосида ўрганиш.

Ш.П. Лаборатория ишлари учун қуйидаги мавзулар тавсия этилади:

1. Техника хавфсизлиги ва кимё лабораторияларида ишлаш қоидалари, қўлланиладиган асбоб ва қурилмалар билан танишиш, торозида тортиш.
2. Аноорганик моддаларнинг асосий синфлари( оксидлар, асослар, кислоталар, тузлар), олиниши ва кимёвий хоссаларини тажрибалар орқали ва интерактив усулда ўрганиш.
3. Металлни (Mg) грамм- эквивалент массасини ҳажмий усулда аниқлаш ва интерактив усулда ўрганиш.
4. Термокимё. Тузларни эриш иссиқлигини тажрибада аниқлаш.
5. Кимёвий кинетика. Кимёвий реакция тезлигини ҳароратга ва реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқлиги. Кимёвий мувозанат.
6. Эритма тайёрлаш. Эритмаларни концентрациясини унинг зичлигини (ареометр) тажриба орқали аниқлаш. Эритма концентрациясини ифодалаш усуллари.
7. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари боришига муҳитни таъсири.
8. Суюқ шишани лабораторияда олиниши бўйича тажрибалар ўтказиш. Амалий машғулотлар мультимедиа қурилмалари билан жихозланган аудиторияда бир академик гуруҳга бир профессор-ўқитувчи томонидан ўтказилиши зарур. Машғулотлар фаол ва интерактив усуллар ёрдамида ўтилиши, мос равишда муносиб педогогик ва ахборот технологиялар қўлланилиши мақсадга мувофиқ.

#### IV. Мустақил таълим ва мустақил ишлар

Мустақил таълим учун тавсия этиладиган мавзулар:

Талаба мустақил ишни тайёрлашда фаннинг хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда қуйидаги шакллардан фойдаланиш мумкин:

- дарслик ва ўқув қўлланмалар бўйича фаннинг мавзуларини ўрганиш;
- тарқатма материаллар бўйича маърузалар қисмини ўрганиш;
- махсус адабиётлар ва интернет маълумотлари бўйича фан мавзулари устида ишлаш;

- 1 Даврий системанинг I A гуруҳ элементлари. K ва Na – хоссалари ва уларни қурилишда ахамияти.
- 2 Даврий системанинг I B группа элементларидан (Cu – мис мисолида)

	<p>олиниши ва хоссалари.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>3 Даврий системадан II B группа элементидан (Zn –рух, Cd-кадмий) хоссалари ва ишлатилиши.</li> <li>4 Даврий системанинг V A группасидаги (P-фосфор, N -азот) хоссалари ва ишлатилишини ўрганиш.</li> <li>5 Даврий системанинг VI A группа элементларидан (O-кислород) олиниши, хоссалари ва ишлатилиши.</li> <li>6 Даврий системанинг VIII B – ёнаки группа элементлари ( Fe – темир, Co-кобальт, Ni-никель) хоссалари ва ишлатилиши.</li> <li>7. Даврий системанинг IVA – группа элементлари ( Pb Sn) хоссалари ва ишлатилиши.</li> <li>8 Кимёвий жараёнлар. Кимёвий жараёнлар энергетикаси. Химиявий реакциянинг иссиқлик эффекти.</li> <li>9 Тузларни олиниш усуллари.</li> <li>10 Сувнинг физик ва химиявий хосслари.</li> <li>11 Сувнинг қаттиқлиги ва унинг йўқотиш усуллари.</li> <li>12 Цемент ишлаб чиқаришда ишлатиладиган химиявий бирикмалар.</li> <li>13 Шиша (ойна) ишлаб чиқаришда фойдаланиладиган химиявий бирикмалар.</li> <li>14 Металларнинг коррозияси ва уларни олдини олиш усуллари.</li> <li>15 Қурилишда ишлатиладиган юқори молекуляр бирикмалар.</li> <li>16 Ёишт ишлаб чиқариш</li> <li>17 Қурилиш кимёси ва экологик муаммолари</li> </ol> <p>Мустақил ўзлаштириладиган мавзулар бўйича талабалар томонидан рефератлар тайёрлаш ва уни тақдимот қилиш тавсия этилади.</p>
<p><b>3.</b></p>	<p><b>V. Таълим натижалари (Касбий компетенциялар)</b></p> <p>Қурилиш кимёси фанини ўзлатириш натижасида талаба:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- қурилиш материалларини таркиби (атом ва молекулалар) тузилишга доир назарияларнинг ривожланиши, кимёни жуда муҳим мавзуларини ўзлаштириш учун йуналтириши <i>ҳақида тасаввурга эга бўлиши;</i></li> <li>-Қурилиш кимёси фанини илмий ва амалий жиҳатларини ўрганиш, уни халқ хўжалигидаги ролига катта аҳамият бериш, кимё ҳақида умумий тушунчалар, услублар, қонунлар, гипотезалар, назариялар, таълимотдан фойдалана олиши ҳамда уларни ўрганиши <i>билиши ва улардан фойдалана олиши;</i></li> <li>-Ўзбекистонда қурилиш ва қурилиш материаллари ишлаб чиқариш саноатига боғлаб, кимёлаштириш ҳақида <i>қўникмаларига эга бўлиши керак.</i></li> </ul>
<p><b>4.</b></p>	<p><b>VI. Таълим технологиялари ва методлари:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- маърузалар</li> <li>- интерфаол кейс стабилар</li> <li>- семинарлар (мантиқий фикрлаш, тезкор савол- жавоблар)</li> <li>- гуруҳларда ишлаш</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- тақдимотлар қилиш</li> <li>- индивидуал лойихалар</li> <li>- жамоа билан ишлаш</li> </ul>
5.	<p><b>VII. Кредитларни олиш учун талаблар:</b></p> <p>Фанга оид назарий ва услубий тушунчаларни тўла ўзлаштириш, таҳлил натижаларини тўғри акс эттира олиш, ўрганилаётган жараёнлар ҳақида мустақил фикр юритиш ва жорий, оралиқ назорат шаклларида берилган вазифа ва топшириқларни бажариш, якуний назорат ишини топшириш.</p>
6.	<p><b>Асосий адабиётлар</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. А.А. Abduraximov, A Jalilov Qurilish kimyosi. Sano, 2017 у.</li> <li>2. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, .</li> <li>3. Gary L. Miessler, Poul J. Fischer, and Donald A. Tarr “Inorganic Chamistry” Fith edition Pearson 2014.</li> <li>4. Л.С.Григорьева “Химия в строительстве” М., 2010.</li> <li>5. Қ.М.Ахмеров, С.М.Туробжонов, С.И.Сапаров “Умумий ва аорганик кимёдан лаборатория машғулотлари”(лотин алифбосида), Т.,2019 й.</li> </ol> <p><b>Қўшимча адабиётлар</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>6. Мирзиёев Ш.М. Эркин ва фаровон, демократик Ўзбекистон давлатини биргалликда барпо этамиз. - Тошкент: «Ўзбекистон» НМИУ, 2016. – 56 б.</li> <li>7. Мирзиёев Ш. М. Танқидий таҳлил, катъий тартиб-интизом ва шахсий жавобгарлик – ҳар бир раҳбар фаолиятининг кундалик қоидаси бўлиши керак. Мамлакатимизни 2016 йилда ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг асосий яқунлари ва 2017 йилга мўлжалланган иқтисодий дастурнинг энг муҳим устувор йўналишларига бағишланган Вазирлар Маҳкамасининг кенгайтирилган мажлисидаги маъруза, 2017 йил 14 январь. – Тошкент: «Ўзбекистон», 2017.</li> <li>8. Цымай Д.В. «Химия в строительстве» М.,2015.</li> <li>9. С.Х.Зокиров, З.Ш.Мухидова “Қурилишда органик ва физик кимё”,Т., 2018 йил.</li> <li>10. Н.А.Андреева “Химия цемента и вяжующих веществ”, Санкт-Питербург, 2011 год.</li> </ol> <p><b>Ахборот манбаалари</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>11. <a href="http://www.Himhelp.ru">www. Himhelp. ru</a></li> <li>12. <a href="http://www. Xumuk.ru">www. Xumuk.ru</a></li> <li>13. <a href="http://www.Chem.msu.su/rus/elibrary/">www.Chem.msu.su/rus/elibrary/</a></li> <li>14. <a href="http://www.Hemi.nsu.ru">www.Hemi.nsu.ru</a></li> <li>15. <a href="http://www.Alhimik.ru">www.Alhimik.ru</a></li> <li>16. <a href="http://www.Alhimikov.net">www.Alhimikov.net</a></li> <li>17. <a href="http://www.ru.wikipedia.org/...химия">www.ru.wikipedia.org/...химия</a></li> </ol>

	<p>18.<a href="http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/">www.xumuk.ru/encyklopedia/2/</a></p> <p>19.<a href="http://www.Himhelp.ru/section25/">www.Himhelp.ru/section25/</a></p> <p>20.<a href="http://www.xreferat.ru/...himiya.html">www.xreferat.ru/...himiya.html</a></p>
7.	Toshkent arxitektura-qurilish institutining 202__ yil “___” _____dagi ___-sonli buyrug‘i bilan tasdiqlangan.
8.	<p>Фан/модуль учун маъсуллари:</p> <p>А.А.Абдурахимов - ТАҚИ “Қурилиш материаллари ва кимё” кафедраси доценти, техника фанлари номзоди:</p> <p>М.Э.Мавланова - ТАҚИ “Қурилиш материаллари ва кимё” кафедраси катта ўқитувчиси:</p>
9.	<p>Тақризчилар:</p> <p>Т.С.Холиқов - УзМУ “Органик кимё” кафедраси мудирини, кимё фанлари доктори: (Турдош ОТМ)</p> <p>С.Х.Зокиров - ТДАУ “Физика ва кимё” кафедраси доценти, кимё фанлари номзоди: (Турдош ОТМ)</p>

Министерство высшего и среднего специального образования  
Ташкентский архитектурно-строительный институт

«Утверждаю»  
Проректор по учебной работе  
\_\_\_\_\_ А. У. Мирисаев  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 года

## Силлабус

предмета «Строительная химия»  
(рабочая учебная программа)

Области знания	710000	– Инженерное дело
	720000	– Технология производств
	730000	– Архитектура и строительство
Направления образования:	520000	– Охрана окружающей среды
	60730400	– Строительство и монтаж инженерных коммуникаций (по видам)
	60730700	– Производство строительных материалов, изделий и конструкции
	63730500	– Проектирование и эксплуатация систем водоснабжения и канализации
	60720600	– Материаловедение и технология новых материалов (строительство )
	60730600	– Технология стеновых и декоративных строительных материалов;
	60710400	– Экология и охрана окружающей среды(строительство);
Учебные часы, всего	– 120	
В том числе:		
Лекционные занятия	–30 (1-семестр 30 часов)	
Практические занятия	– 14 (1-семестр 14 часов)	
Лабораторные занятия	– 16 (1-семестр 16 часов)	
Самостоятельная работа	– 60 (1-семестр 60 часов)	

Ташкент – 2021

Силлабус подготовлен в соответствии с учебной программой дисциплины «Строительная химия», утвержденной приказом №\_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. (приложение № \_\_ приказа) Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан.

Рабочая программа утверждена протоколом № \_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г. Совета института.

**Составитель:**

Абдурахимов А.А. – доцент кафедры “Строительные материалы и химия”, ТАСИ

Мавланова М.Э. – старший преподаватель кафедры “Строительные материалы и химия”, ТАСИ

**Рецензенты:**

Мухамедгалиев Б.А. – профессор кафедры “Строительные материалы и химия”, ТАСИ

Закиров С.Х. – доцент кафедры “Физика и химия” ТГАУ

Декан факультета “Инфраструктура инженерного строительства”

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

\_\_\_\_\_ Гиёсов И.К.

Заведующий кафедрой “Строительные материалы и химия”

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

\_\_\_\_\_ Мажидов С.Р.

## Силлабус предмета

### Информация о предмете

Шифр предмета: **ОК 2103**

Название предмета: **Строительная химия**

Семестр / год: **1-семестр/ 2021 -2022 учебный год**

Кафедра: **Строительные материалы и химия**

Часы/кредит: **4 ECTS (60 аудиторных часов)**

Лекция	Практическое занятие	Лаборатория	Оценка	Всего
1-семестр				
30	14	16	5	60
Всего				
60	60	-		120

### Расположение занятий по предмету:

**Аудиторное время:** Согласно расписанию занятий

**Требования:** Освоение учебного курса

**Ответственная кафедра за предмет:** Строительные материалы и химия

### Сведения о преподавателе, проводящего занятия

**Преподаватель:** Абдурахимов Анвар Абдурахманович

**Расположение кафедры:** ТАСИ, учебный корпус 3, кабинет 201

**Телефон:** 71-234-13-02 (рабочий)

**E-mail:** samariddin 84@mail.ru

**Рабочее время:** 6 часов

### I. Описание предмета

Программа включает в себя следующие разделы курса Строительной химии: введение в строительную химию, неорганические соединения, основные законы химии, строение атома и молекулы, термохимические процессы, скорости химических реакций, растворы, электрохимические процессы, элементы I - IV А группы периодической системы и их использование в строительстве, высокомолекулярные соединения и вяжущие материалы. В процессе обучения строительной химии программой предусмотрено освоение студентами знания и сформулирование у них навыки по изучению состава и частично применение химических веществ в строительстве. А также решение задач по строительной химии. В процессе обучения студенты проводят химические опыты и осваивают навыки химии. Также студенты выполняют самостоятельные работы где углубляют свои знания.

### II. Цель предмета

Цель предмета – развивать у студентов химическое мышление, иметь достаточные химические знания для решения теоретических и практических задач строительства и производственного процесса. Углублять навыки по строительной химии где

изучается теория строения атома и молекулы, получение и процессы происходящие при получение вещества. А также частично изучается составы строительных материалов (цемент, гипс, стекло, керамика, полимерные материалы).

### III. Результаты обучения

относительно знания и освоения студент должен:

- знать роль химии в современном развитии науки и техники, а также оценка результатов опытов;
- выделение основной литературы для определения состава строительных материалов;
- анализ теоретических моделей и объяснение основных механизмов;
- сбор информации по строительной химии;
- применение теоретических знаний в практику;
- предложить идеи и их защищать

### IV. Методы обучения

- Практическое обучение;
- Процессно-ориентированное образование;
- Обсуждение;
- Самостоятельное обучение;
- Презентации;
- Письменное портфолио;
- Опросы.

### V. Структура предмета:

№	Темы	План лекционных, практических и лабораторных занятий	часы		
			Лекционные занятия	Практические занятия	Лабораторные занятия
1-семестр					
1.	Введение в предмет “Строительной химии”. Основные классы неорганических соединений.	Введение в предмет “Строительной химии”. Основные классы неорганических соединений. Решение задач по классам неорганических соединений. Техника безопасности. Химическая лаборатория и знакомство с лабораторным оборудованием. Взвешивание весами. Классы основных неорганических веществ. получение оксидов, оснований, кислот, солей и изучение химических свойств путём опытов	2	2	4

		(экспериментов .(Методом интерактива)			
2.	Основные законы химии.	Основные законы химии. Основные законы химии и решение примеров-задач по ним. Определение грамм-эквивалент массы металла объёмным методом.(Методом интерактива)	2	2	2
3.	Теория строения атома Химическая связь...	Теория строения атома. Строение электронных орбиталей в атоме. Гибридизация электронных орбиталей, квантовые числа. Выведение электронных формул элементов на основе примеров. Изучение видов химической связи и решение задач.	2	2	
4.	Термохимические процессы.	Термохимия. Определение теплоты растворения извести и соли Решение задачи по термохимии.	2	2	2
5.	Химическая кинетика и равновесие.	Химическая кинетика. Химическая кинетика, химическое равновесие. Изучение на опыте факторов, влияющих на скорость реакции(концентрация).Принцип Ле-Шателье Скорость химической реакции и изучение факторов, влияющих на неё.	2	2	2
6.	Растворы Растворы электролита..	Растворы. Приготовление растворов различной концентрации.Определение концентрации растворов методом интерполяции. Решение задач.Растворы, методы выражения концентрации растворов. Решение задач. Электролитическая диссоциация	2	2	2
7.	Общие свойства металлов в	. Составление уравнений окислений-восстановительных реакций и выполнение опытов. Методы составления уравнений окислений-	2	2	2

		восстановительных реакций в и их изучение на основе примеров. Гальванические элементы. Их составление и Э.Ю.К. расчёт. Процесс электролиза. Электролиз водных растворов электролитов. Коррозия металлов. Проведение опытов			
8.	Электрохимические процессы	Окислительно-восстановительных реакции Электролиз. Изучение на основе примеров и задач электролиза жидкостей и растворов электролитов.	2		
9.	Элементы I A группы.	Щелочные металлы. Нахождение в природе. Получение, физические свойства, электронная конфигурация, химические свойства и применение. Использование щелочных металлов в производстве стекла и строительных материалов.	2		
10.	Элементы II A группы..	Щелочноземельные металлы. Нахождение в природе. Получение, физические свойства, электронная конфигурация, химические свойства и применение. Использование их в строительных материалов. Жесткость воды и методы ее устранения. Применение извести ,цемента, мрамара в строительстве.	2		
11.	Элементы III A группы	Элементы III A группы. Нахождение в природе. Получение, физические свойства, электронная конфигурация, химические свойства и применение. Использование металлов строительных материалов.	2		
12.	Элементы IV A группы	Элементы IV A группы .Нахождение в	2		2

		природе.Получение,физические свойства, электронная конфигурация,химические свойства и применение. Использование металлов строительных материалов.			
13.	Элементы VIII В группы периодической системы	Элементы VIII В группы периодической системы .Нахождение в природе.Получение,физические свойства, электронная конфигурация,химические свойства и применение. Использование металлов строительных материалов.	2		
14.	Высокомолекулярные соединения	Понятие о полимерах, получение резин, пластических масс, клеев и их применение в строительстве.	2		
15.	Вяжущие вещества	Вяжущие вещества получение, их применение в строительстве	2		
Всего			30	14	16

## **VI. Самостоятельное образование и темы самостоятельных работ** **Рекомендуемые темы для самостоятельного образования на 1ый семестр:**

1. Элементы I А группы Периодической системы. Получение H и Na – натрия и изучение их свойств.
2. Получение из элементов I В группы Периодической системы (Cu – медь, Ag – серебро, Au-золото) и свойства.
3. Свойства элементов группы II В из Периодической системы (Zn –рух, Cd-кадмий) и их использование.
4. Свойства элементов группы V А Периодической системы (P-фосфор, N-азот) и изучение их использования.
5. Получение, свойства и использование из элементов группы VI А Периодической системы (O-кислород).
6. Свойства и использование элементов VIII В – боковых групп Периодической системы ( Fe – железо, Co-кобальт, Ni-никель).
7. Свойства элементов группы IV А Периодической системы (Pb, Sn ) и изучение их использования..
8. Химические процессы. Энергетика химических процессов. Эффект теплоты химической реакции
9. Методы получения солей.

10. Физические и химические свойства воды.
11. Жесткость воды и методы его устранения
12. Химические соединения используемые в производстве цемента..
13. Химические соединения используемые в производстве стекла.
14. Коррозия металлов и методы их предотвращения.
15. Полимерные материалы применяемые в строительстве и народном хозяйстве
16. Проблеме химии и экологии
17. Свойства элементов группы IV А Периодической системы (на примере кремния ) и изучение их использования..

Содержание самостоятельного образования состоит из более углублённых тем лекционных и практических занятий, изучаемых студентами самостоятельно. Самостоятельное образование помогает студентам укреплять свои теоретические знания, развивать способности понимания, расширять кругозор.

Самостоятельное образование по строительной химии можно организовать, применяя следующие формы:

- изучать темы из учебников и учебных пособий, развивать теоретические и практические знания из раздаточных материалов, использовать автоматизированную систему обучения и контроля;
- выполнить домашние задание работы самостоятельно;
- изучение темы, связанные с учебно-методической и научно-исследовательской деятельностью;
- участие в тренингах с использованием интерактивных методов и информационных технологий;
- использовать дистанционное обучение;

## **VII. ЛИТЕРАТУРА**

### **Основная литература:**

6. 1. A.A. Abduraximov, A Jalilov Qurilish kimyosi. Sano, 2017 y.
7. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, .
8. Gary L. Miessler, Poul J. Fischer, and Donald A. Tarr “Inorganic Chamistry” Fith edition Pearson 2014.
9. Л.С.Григорьева “Химия в строительстве”М., 2010.
10. Қ.М.Ахмеров, С.М.Туробжонов, С.И.Сапаров “Умумий ва анорганик кимёдан лаборатория машғулотлари”(лотин алифбосида), Т.,2019 й.

### **Дополнительная литература**

6. Mirziyoyev Sh.M. Qonun ustuvorligi va inson manfaatlarini ta'minlash yurt taraqqiyoti va xalq farovonligi garovi. Toshkent, “O`zbekiston”, NMIU, 2017. – 47 b.

7. Mirziyoyev Sh.M. Buyuk kelajagimizni mard va oliyjanob xalqimiz bilan birga quramiz. Toshkent, “O`zbekiston”, NMIU, 2017. – 485 b.
8. Mirziyoyev SH.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob xalqimiz bilan birga quramiz. – Toshkent: “O`zbekiston”, 2017. – 488 b.
9. O`zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 13 dekabrdaagi “O`zbekiston Respublikasi davlat boshqaruviga raqamli iqtisodiyot, elektron hukumat hamda axborot tizimlarini joriy etish bo`yicha qo`shimcha chora-tadbirlar to`g`risida” PF-5598-son Farmoni. (Qonun hujjatlari ma`lumotlari milliy bazasi, 13.12.2018 y., 06/18/5598/2313-son)
10. Цымай Д.В. «Химия в строительстве» М.,2015.
11. С.Х.Зокиров, З.Ш.Мухидова “Қурилишда органик ва физик кимё”,Т., 2018 йил.
12. Н.А.Андреева “Химия цемента и вяжущих веществ”, Санкт-Петербург, 2011 год.

### Источники информации

13. www. Himhelp. ru
14. www. Xumuk.ru
15. www.Chem.msu.su/rus/elibrary/
16. www.Hemi.nsu.ru
17. www.Alhimik.ru
18. www.Alhimikov.net
19. [www.ru.wikipedia.org/...химия](http://www.ru.wikipedia.org/...химия)
20. [www.xumuk.ru/encyklopedia/2/](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/)
21. www. Himhelp.ru/section25/
22. www. xreferat.ru/...himiya.html

### IX. Оценка, конвертация оценки

Контроль, оценка знаний студентов по предмету и конвертация оценки производится согласно “Положению о системе контроля и оценки знаний студентов в высших образовательных учреждениях”, зарегистрированному Министерством юстиции Республики Узбекистан от 26 сентября 2018 года под регистрационным номером 3069

<b>Методы оценки</b>	Экспресс-тесты, письменные работы, устные вопросы, презентации и др.
<b>Критерии оценки</b>	<p>для получения</p> <p><b>«5 (отлично)»</b> – уметь при решении задач (примеров) сделать заключительный вывод, творчески мыслить, свободно рассуждать, использовать теоретические и практические знания при решении задач, объяснить суть задачи (примеры), знать методы решения, иметь четкие представления и уметь рассказать.</p> <p><b>«4 (хорошо)»</b> – владеть самостоятельным рассуждением, уметь использовать теоретические и практические знания при решении</p>

	<p>задач, объяснить суть задачи (примеры), знать методы решения, иметь четкие представления и уметь рассказать.</p> <p><b>«3 (удовлетворительно)»</b> – уметь объяснить суть задачи (примеры), знать методы решения, иметь четкие представления и уметь рассказать.</p> <p><b>«2 (неудовлетворительно)»</b> – не иметь четкого представления относительно задач (примеров), незнание предмета.</p>
--	--

Оценка знаний студента по практическим и самостоятельным работам осуществляется со стороны преподавателем дисциплины в 5 балльной системе.

При оценке знаний студента по промежуточному контролю учитываются баллы, полученные во время учебных занятий.

Студенты, получившие уровни А-Е по промежуточному контролю, допускаются в итоговый контроль.

Полученные по промежуточному контролю баллы студента конвертируются на кредитные баллы и буквенным отметкам.

**Таблица пересчета оценки (в процентах по 5-балльной системе)**

5 баллов	100% шкала	5 баллов	100% шкала	5 баллов	100% шкала
<b>«5 отлично» А</b>		4,30 — 4,26	86	3,55 — 3,51	71
5,00 — 4,96	100	4,25 — 4,21	85	3,50 — 3,46	70
4,95 — 4,91	99	4,20 — 4,16	84	<b>«3, удовлетворительно» D</b>	
4,90 — 4,86	98	4,15 — 4,11	83	3,45 — 3,41	69
4,85 — 4,81	97	4,10 — 4,06	82	3,40 — 3,36	68
4,80 — 4,76	96	4,05 — 4,01	81	3,35 — 3,31	67
4,75 — 4,71	95	4,00 — 3,96	80	<b>«3, удовлетворительно» E</b>	
4,70 — 4,66	94	<b>«4, хорошо» S</b>		3,30 — 3,26	66
4,65 — 4,61	93	3,95 — 3,91	79	3,25 — 3,21	65
4,60 — 4,56	92	3,90 — 3,86	78	3,20 — 3,16	64
4,55 — 4,51	91	3,85 — 3,81	77	3,15 — 3,11	63
<b>«4, хорошо» V</b>		3,80 — 3,76	76	3,10 — 3,06	62
4,50 — 4,46	90	3,75 — 3,71	75	3,05 — 3,01	61
4,45 — 4,41	89	3,70 — 3,66	74	3,00	60
4,40 — 4,36	88	3,65 — 3,61	73	<b>«2, неудовлетворительно» FX, F</b>	
4,35 — 4,31	87	3,60 — 3,56	72	Ниже 3,0	Ниже 60

Система оценки знаний студентов (Европейская система кредитных переводов, ECTS – European Credit Transfer System).

А (90-100); В (80-89,9); S (70-79,9); D (67-69,9); E (60-66,9); FX (50-59,9); F (0-49,9).

**ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ ПО ПРОМЕЖУТОЧНОМУ КОНТРОЛЮ ПО  
ПРЕДМЕТУ  
«СТРОИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ»**

Глава предмета	Параграф предмета	Уровень сложности	Задание теста	Правильный ответ	Не правильный ответ	Не правильный ответ	Не правильный ответ
1	1.1	2	Какой из указанных газов реагирует с раствором щелочи?	*H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub>
1	1.3	3	При горении 5 г Al образуется 9,44г Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Найдите эквивалент алюминия	*9	15	27	14
1	1.3	3	Сколько литров кислорода необходимо для полного сгорания (н.у.) 2,4 г металла с эквивалентом, равным 12?	*1,121	1,61	8,1	4,21
6	6.4	3	На сколько градусов нужно повысить температуру системы для увеличения скорости реакции в 27 раз? Температурный коэффициент реакции равен 3.	*30°C	70°C	20°C	40°C
6	6.9	3	Опираясь на принцип Ле-Шателье укажите, куда смещается равновесие данной реакции при повышении давления	Слева направо	Справа налево	не влияет на смещение равновесия	не смещает равновесия

			системы? $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$				
7	7.1	2	Сколько граммов $KNO_3$ необходимо растворить в 250г воды, чтобы приготовить 10% раствор соли?	*25г	2,5г	2г	12г
7	7.6	1	Чему равно ионное произведение воды при 22°C?	* $10^{-14}$	$10^{-7}$	$10^{-16}$	$10^{-6}$
7	7.7	1	Чему равна степень диссоциации электролита если: А) из 100 молекул электролита продиссоциировано 30 молекул; В) из 60 молекул продиссоциировано 12 молекул?	*0,3% и 0,2%	0,8% и 0,1%	1,5% и 3%	3% и 5%
1	1.1	1	К какому типу химических реакций относится реакция взаимодействия хлорида бария с сульфатом калия?	*обмена	разложения	присоединения	нейтрализация
1	1.5	1	К какому классу химических соединений относится $CaHPO_4$ ?	*кислая соль	двойная соль	кислородсодержащая кислота	кислотный оксид
4	4.1 2	2	Какая из указанных молекул имеет дипольный момент равный нулю?	* $O_2$	$H_2O$	$BaCl_3$	$HF$
8	8.2	2	Укажите процесс окисления:	* $Cl^- \rightarrow Cl^{2+}$	$Cl^{+3} \rightarrow Cl^0$	$Cl^{1+} \rightarrow Cl^-$	$Cl^0 \rightarrow Cl^-$
1	1.3	2	Найдите	*71	25	40	50

			эквивалентную массу соли $Al(NO_3)_3$ ?				
2	2.1 1	2	Укажите сокращенную электронную формулу фосфора показывающую его принадлежность к определенной группе периодической системы?	$*3s^23p^3$	$3s^13p^4$	$3s^23p^5$	$3s^13p^5$
2	2.2	2	Опираясь на молярный объем газа и молярную массу, вычислите объём, занимаемый 0,28 г азота при н.у.?	$*0,224$ л.	1,2 л;	0,22 л;	0,24 л;
8	8.4	3	Найдите сумму коэффициентов ниже приведенной реакции? $Sn + HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3 + NO_2 + H_2O$	$* 11$	14	20	15
8	8.4	3	Найдите сколько молекул $H_2SO_4$ участвует ниже указанной окислительной-восстановительной реакции? $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$	$*7$	3	8	10
8	8.2	2	Укажите вещество, которое является только окислителем?	$Na_2SO_4 \rightarrow Na_2SO$	$Ca^\circ \rightarrow Ca^{2+}$	$Na^\circ \rightarrow Na^+$	$H_2S \rightarrow SO_2$
8	8.2	2	Какое из указанных	$* S^{-2} \rightarrow$	$Na^{+1} \rightarrow Na^\circ$	$N^{5+} \rightarrow N^{3+}$	$p^{5+} \rightarrow p^0$

			веществ является только восстановителем?	$S^{6+}$			
7	7.6	1	Какая из указанных солей при растворении в воде образует нейтральную среду?	* $CH_3COO$ $NH_4$	$K_2CO_3$	$FeCl_3$	$C_r(NO_3)_3$
7	7.6	1	При растворении какой соли образуется раствор с $pH < 7$ ?	* $ZnCl_2$	$NaNO_3$	$K_2CO_3$	$CH_3COO(NH_4)$
7	7.6	1	При растворении какой соли образуется раствор с $pH > 7$ ?	* $Na_2S$	$CaCl_2$	$Al_2(SO_4)_3$	$(NH_4)_2S$
7	7.6	2	Какая из указанных солей подвергается гидролизу?	* $CuCl_2$	$NaNO_3$	$KBr$	$Na_2SO_4$
1	1.2	2	Определите закон постоянства состава вещества:	*Любое чистое химическое вещество независимо от способа получения и его местонахождения имеет постоянный состав.	Масса вещества, полученного при электролизе, пропорциональна количеству прошедшего электричества.	Сумма масс взаимодействующих в реакции веществ равна массе веществ получающихся в результате реакции.	Свойства элементов, а также форма и свойства их соединений находятся в периодической зависимости и от величины заряда ядра атомов.
1	1.3	1	Вычислить эквивалентную массу $H_3PO_4$ ?	*32,7	30	98	49
2	2.2	3	Найдите молярную массу азота, если 0,455	*28	40	25	14

			г азота при н.у., занимают объем, равный 0,365 л.				
4	4.7	3	Укажите соединение с неполярной связью?	*O <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	NaF
2	2.1 1	3	Выпишите фрагмент электронной формулы хлора, которая определяет принадлежность элемента к соответствующей группе и периоду?	*3s <sup>2</sup> x 3p <sup>5</sup>	... 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	... 3s <sup>1</sup> 3p <sup>5</sup>	... 3p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>
8	8.4	2	Сколько молекул NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> участвуют в реакции: Mg+HNO <sub>3</sub> →Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	*1 моль	2 моль	3 моль	4 моль
1	1.1	1	Какому типу химических реакции относится следующая реакция: Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\xrightarrow{t^0}$ CaCO <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	*разложения	окислитель но – восстановительная	этерификация	нейтрализации
1	1.1	1	Какие из приведенных веществ реагируют с H <sub>2</sub> O?	*SO <sub>2</sub>	NO	CO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1.3	1	Чему равна эквивалентная масса Al(OH) <sub>3</sub> ?	*26	2,6	2,6	2,6
7	7.1	1	15 г соли растворили 200 мл воде. Какой процент коныентрации полученного раствора?	*6,97%	15%	4%	12%
2	2.1 1	2	Укажите элемент принадлежащий семейству p –	*P	Au	Mg	Cu

			элементов?				
7	7.6	2	Укажите соль, рН который меньше 7 (рН<7)?	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{Al}_2\text{S}_3$	$\text{K}_2\text{S}$
8	8.4	2	Сколько молекул $\text{H}_2\text{SO}_4$ участвуют в химической реакции: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	*2 моль	1 моль	3 моль	4 моль
8	8.2	2	В каком соединении степень окисления серы равны -2 и +6?	* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
1	1.1	1	К какому типу химических реакций относится взаимодействие $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	*нейтрализация	разложение	присоединения	обмена
2	2.2	2	Чему равна молярная масса газа, если плотность по воздуху равна 0,137?	*3,973 г	34 г	5,0 г	5,5 г
1	1.5	1	Какая соль является кислой?	* $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{CuCl}_2$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{ZnOHCl}$
4	4.7	2	Укажите вещества с неполярной ковалентной связью?	* $\text{Cl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$
7	7.1	1	Сколько необходимо взять соли и воды, чтобы приготовить 100 г 2% раствора соли?	*2 г и 98 г	0,2 г и 98 г	5 г и 97 г	2,2 г и 97,8 г
8	8.4	2	Сколько молекул $\text{H}_2\text{O}$ образуется в результате химической реакции: $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 -$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	*4	2	1	3
8	8.2	3	Укажите процесс	* $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^0$	$\text{Cl}^{3+} \rightarrow \text{Cl}^0$	$\text{Cl}^{5+} \rightarrow \text{Cl}^0$	$\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}^-$

			окисления:				
8	8.2	2	Какое вещество выделится при взаимодействии меди с конц., $H_2SO_4$ ?	* $SO_2$	$S_2O$	S	$H_2S$
10	10.1	1	Укажите ряд веществ, где расположены щелочи?	* $NaOH$ , $KOH$ , $Ca(OH)_2$	$RbOH$ , $Cu(OH)_2$ , $Fe(OH)_3$	$KOH$ , $NH_4OH$ , $Cu(OH)_2$	$Ca(OH)_2$ , $Zn(OH)_2$ , $Fe(OH)_2$
21	21.1	2	Какой из металлов реагирует с соляной кислотой $HCl$ ?	*Fe	Ag	Cu	Pt
2	2.1.1	1	Чему равно максимальное число электронов на d – подуровне?	*10	2	6	14
4	4.7	2	У какой молекулы из ниже приведенных веществ общая пара электронов более смещена в сторону атома водорода?	*HF	$NH_3$	$CH_4$	$H_2O$
2	2.2	2	Сколько оксида кальция $CaO$ нужно для получения 6,4 г кальций карбид ( $CaC_2$ )?	*5,6г	6,5г	11,2г	5г
2	2.2	2	Какую массу занимают 44,8 л $NH_3$ н.у.?	*34 г	17 г	68 г	3,4 г
2	2.2	2	Сколько граммов составляют 5 моль $O_2$ ?	*160 г	16 г	80 г	8 г
8	8.2	2	Укажите процесс восстановления:	* $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$	$S^{4+} \rightarrow S^{6+}$	$Al^0 \rightarrow Al^{3+}$	$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$
6	6.3	2	Напишите выражение закона действия масс для следующей реакции: $aA + bB = cC$	* $V = K \cdot [A]^a \cdot [B]^b$	$V = K \cdot [A]$	$V = K \cdot [A] \cdot [B]$	$V = K \cdot [B]$
4	4.6	2	Укажите вещество с	*KCl	$N_2$	HCl	$NH_3$

			ионной химической связью?				
2	2.2	2	Учитывая молярный объем и молярную массу газа, вычислите сколько граммов оставляют 1,12л водорода при н.у.?	*0,1 г	2 г	0,01 г	0,2 г
6	6.9	3	В какой реакции повышение давления смещает химическое равновесие вправо?	* $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
2	2.1 1	2	Укажите сокращенную электронную формулу меди, соответствующую его расположению в периодической системе?	*..... $3d^{10}4s^1$	..... $3d^94s^2$	..... $3d^94s^3$	..... $3d^44s^0$
8	8.6	3	При электролизе какой соли на катоде будет выделяться водород?	*KCl	CuSO <sub>4</sub>	Ni SO <sub>4</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
6	6.4	2	Укажите выражение формулы Вант Гоффа?	* $V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma \frac{t_2 - t_1}{10}$	$V + 2 = \gamma$	$V = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$	
2	2.2	1	Сколько моль составляют 6 гр водорода?	*3 моль	2 моль	6 моль	4 моль
2	2.2	2	Какова масса 0,5 моль H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ?	*49 г	160 г	9,8 г	4,5 г
2	2.2	2	115 г P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> при нормальных условиях какой занимают объем?	*18,14 г	40 г	125 г	10 г
8	8.4	2	Сколько молекул HNO <sub>3</sub> участвует в следующей реакции:	*10	4	6	2

			$\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$				
4	4.6	2	В каком соединении ионная связь наиболее сильна?	* $\text{CaCl}_2$	$\text{SeCl}_3$	$\text{TiCl}_4$	$\text{CrCl}_3$
10	10.2	2	Ряд напряжений металлов, укажите какой из металлов будет реагировать с разбавл. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?	*Zn	Ag	Hg	Cu
1	1.5	1	К какому классу и типу химических соединений относится $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	*двойная соль	кислотный оксид	кислородсодержащая кислота	кислая соль
4	4.10	2	Какие из ниже перечисленных соединений являются полярным?	*HCl	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$
8	8.3	2	Укажите процесс окисления:	* $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	$\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$	$\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$
6	6.4	2	Укажите формулу, выражающую скорость химической реакции?	* $V = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$	$V = \pm \frac{\Delta c_2}{t_1}$	$V = \frac{2c}{t}$	$V = K \cdot C(A) \cdot C(B)$
2	2.11	1	Укажите максимальное число электронов, которое может расположиться на d – подуровне?	*10	2	6	8
4	4.10	2	Какой элемент имеет самую высокую электроотрицательность?	*F	K	Li	C
10	10.2	2	Как называются воды, содержащие в своём составе соли магний гидрокарбоната	*Жесткая	Легкая	Мягкая	тяжелая

			кальций гидрокарбоната?				
7	7.1	2	Сколько нужно взять соли $KNO_3$ для приготовление 250 мл 2.5% раствора?	*6,25г	13г	2,5г	125г
7	7.1	2	Укажите формулу, выражающую молярную концентрацию растворов?	* $C(X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V}$	$C_M = \frac{m(X)}{\Xi \cdot V} \cdot 1000$	$W(X) = \frac{m(X)}{m(\text{эритма})} \cdot 1000$	$b(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m} \cdot 1000$
7	7.1	2	Укажите формулу, выражающую молярную концентрацию растворов?	* $b(X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m}$	$T = \frac{N \cdot \Xi}{1000}$	$c(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V} \cdot 1000$	$C_N = \frac{m(X)}{\Xi(X) \cdot V}$
7	7.1	3	Сколько нужно взять щелочи NaOH, чтобы приготовить 500 мл 0,1 М раствора NaOH	* 2 г	4 г	40 г	5 г
2	2.2	2	Найдите молекулярную массу газа, если его плотность по воздуху равна 0,138?	*4	10	6	8
2	2.1 1	2	К какому семейству элементов относится элемент с порядковым номером $Z=24$ ?	* d-oilasiga	f-oilasiga	s-oilasiga	p-oilasiga
4	4.1 0	2	Какое из указанных веществ образуется с помощью полярной ковалентной связи?	* HCl	NaCl	CaO	KOH

### Порядок работы в химической лаборатории.

Химия – это увлекательная наука, в которой эксперимент играет важнейшую роль. Многие накопленные к настоящему времени химические знания получены исследователями в результате экспериментов и анализов. Однако, химические эксперименты могут быть достаточно опасными и, поэтому, должны выполняться очень осторожно и внимательно. Выполняя лабораторные работы в химическом практикуме, следует строго придерживаться установленного порядка работы в лаборатории и соблюдать приведенные ниже меры предосторожности.

1. К выполнению лабораторного практикума допускаются студенты, изучившие порядок работы в химической лаборатории, освоившие раздел “Меры предосторожности при выполнении лабораторных работ” и прослушавшие инструктаж по технике безопасности.

2. Подготовка к лабораторной работе является одним из видов самостоятельной работы студентов и осуществляется заранее. Для этого необходимо:

- предварительно проработать соответствующие разделы теоретического курса по учебнику и конспекту лекций в соответствии с разделом I лабораторной работы;

- письменно, в тетради для лабораторных работ, дать ответы на вопросы и решить задачи, приведенные в разделе II данной работы.

- внимательно ознакомиться с содержанием предстоящей лабораторной работы и, по возможности, заранее оформить экспериментальную часть (раздел IV лабораторной работы), оставив место для записей соответствующих наблюдений и выводов во время проведения лабораторных работ.

3. Все лабораторные работы выполняются каждым студентом самостоятельно на своем рабочем месте, которое закрепляется за ним на все время практикума.

4. При выполнении работ необходимо соблюдать все меры предосторожности, последовательность операций и количественные соотношения веществ, указанные в руководстве.

**Запрещается проводить эксперименты, не предусмотренные данной лабораторной работой.**

5. Для записи результатов опытов необходимо иметь отдельную тетрадь, на которой должны быть указаны наименование практикума, фамилия и инициалы студента, а так же его группа.

6. Записи в тетради для лабораторных работ должны быть краткими, четкими и записываться сразу же после окончания каждого опыта. Отчет о выполненной лабораторной работе должен быть аккуратно оформлен и должен содержать следующие сведения:

- ✓ дату выполнению лабораторной работы,
- ✓ номер и название работы,
- ✓ ответы на вопросы и упражнения к данной лабораторной работе,
- ✓ номера параграфов и названия опытов в экспериментальной части,
- ✓ рисунки приборов или схемы установок,
- ✓ уравнения всех проделанных реакций
- ✓ необходимые расчеты,
- ✓ результаты наблюдений,
- ✓ подробные выводы.

### **Соблюдения техники безопасности при выполнении лабораторных работ.**

1. Все реактивы индивидуального пользования, представляющие собой разбавленные водные растворы кислот солей и оснований, находятся на рабочих столах в специальных штативах в склянках с пипетками, Необходимые для проведения лабораторных работ реактивы общего пользования находятся в вытяжном шкафу. Там же, в специальных поддонах, расположены концентрированные растворы кислот и щелочей. Все работы с реактивами общего пользования проводятся в вытяжном шкафу. Эти реактивы на закрепленное за студентом рабочее место не уносятся. После использования реактива склянку следует тотчас же закрыть и поставить на место.

2. При работе с сухими веществами их следует брать специальной ложечкой или шпателем.

3. Если в руководстве не указаны количества веществ, необходимых для опыта, то брать их следует в минимальном количестве.

4. Если реактив взят в избытке, то его нельзя выливать (высыпать) из пробирки обратно в склянку.

5. Все работы, связанные с применением или получением ядовитых или неприятно пахнущих веществ, а также с использованием концентрированных кислот и щелочей, проводятся в вытяжном шкафу при включенной вытяжной вентиляции.

6. Запрещается выносить из лаборатории реактивы, посуду и оборудование и проводить эксперименты, не предусмотренные в методических указаниях к данной лабораторной работе.

7. При нагревании растворов в пробирке необходимо пользоваться специальным держателем. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и соседей.

8. Запах вещества следует определять осторожно, направляя воздух над склянкой или пробиркой легким движением руки к себе.

9. При разбавлении серной кислоты следует строго соблюдать правило - **добавлять кислоту в воду!**

10. Попавшую на лицо или руки кислоту необходимо тотчас же смыть сильной струей воды и на обожженное место наложить повязку из ваты, смоченной разбавленным раствором питьевой соды.

11. Попавшую на лицо или руки щелочь следует тотчас же смыть сильной струей воды и положить повязку из ваты, смоченной разбавленным раствором борной кислоты.

12. Поврежденную горячими предметами кожу следует смочить раствором перманганата калия.

13. Необходимо остерегаться отравления такими газообразными веществами, как хлор, пары брома, сероводород, оксид углерода (II). В случае отравления следует вынести пострадавшего на воздух и обратиться к врачу.

Во всех случаях (пункты 10-13) необходимо поставить в известность преподавателя или дежурного лаборанта.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

### **Опыт 1. Влияние растворов кислот и щелочей на индикаторы.**

В три чистые пробирки налить по 3-4 мл дистиллированной воды и в каждую из них прилить 1-2 капли фенолфталеина. После добавить в первую пробирку 2-3 мл соляной кислоты, во вторую 2-3 мл раствора щелочи натрия и хорошо перемешать. Определите изменение цвета индикатора по сравнению с третьей пробиркой. Какую среду указывает индикатор?

Таким же образом опыты повторяем с другими индикаторами как метилоранж, лакмус и универсальный индикатор. Наблюдения заполнить в таблицу-1.

### **Опыт 2. Получение оксидов различного типа и их гидратов.**

а) Получение и свойства оксида серы (IV) и его гидрата.

(Работать в вытяжном шкафу!)

В чистый стакан налейте 10-15 мл дистиллированной воды и 3-4 капли раствора индикатора метилоранжа.

Цвет раствора? Среда?

В металлическую ложечку положите кусочек серы размером в спичечную головку и подожгите в пламени горелки. Ложечку с горячей серой внесите в стакан, не касаясь, его поверхности воды, закройте его крышкой.

Отметьте цвет пламени и характерный запах продукта сгорания серы. Напишите уравнение реакции горения, серы. После прекращения горения, осторожно выньте

ложечку и вращательным движением перемешайте содержимое стакана для растворения оксида серы (IV)  $\text{SO}_2$  в воде.

Цвет раствора? Какая среда? Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида серы (IV) с водой (гидратация). Назовите полученное вещество.

Напишите графическое изображение формул полученного в опыте оксида и его гидрата; Запишите в выводе, к какому типу относится оксид неметаллического элемента (серы) и к какому классу соединений относится его гидрат.

б) Получение и свойства оксида магния и его гидрата.

Стружку металлического магния зажмите пинцетом за кончик и подожгите в пламени горелки.

Что наблюдается? Цвет продукта сгорания?

Продукт сгорания перенесите в пробирку с 1-2 мл дистиллированной воды; встряхните для перемешивания, добавьте 1-2 капли фенофталеина. Через 1-2 минуты отметьте - окрашивание раствора над нерастворившимся оксидом. Какую среду указывает индикатор?

Напишите уравнение реакции горения магния, гидратации его оксида и назовите класс полученного соединения. Приведите графическую формулу оксида и гидроксида магния.

В выводе укажите, какого типа оксиды и гидроксиды образуют металлические элементы с постоянной валентностью.

### **Опыт 3. Получение и свойства гидроксида хрома (III)**

Налейте в пробирку 4-5 мл 0,5 н. раствора сульфата (или хлорида) хрома (III). Осторожно, по каплям добавьте 2 н. раствора  $\text{NaOH}$  при постоянном встряхивании до образования осадка.

Что в осадке? Отметьте цвет взятого раствора и полученного осадка.

Напишите уравнение реакции, назовите вещество в осадке и его графическую формулу.

Содержимое пробирки разделите на три части.

К первой добавьте 2 н. раствор соляной (хлороводородной) кислоты, ко второй избыток щелочи, третью оставьте для сравнения.

Что наблюдается в пробирках? Какие свойства проявил гидроксид хрома (III) при взаимодействии с кислотой? Со щелочью? Напишите графические формулы полученных веществ и назовите их. Сделайте вывод о свойствах гидроксида хрома (III).

Аналогичный опыт проделать с  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{ZnSO}_4$ .

### **Опыт 4. Получение нормальной и кислой соли при взаимодействии кислоты с основанием (реакция нейтрализации)**

а) Налейте в пробирку 2-3 мл насыщенного раствора гидроксида кальция (известковой воды) и добавьте 1-2 капли 0,5 н. раствора ортофосфорной кислоты до образования осадка (помутнение раствора). Что в осадке?

Напишите уравнение реакции. Укажите тип, название, и графическую формулу полученной соли.

В пробирку с осадком добавьте избыток кислоты. Что происходит с осадком?

Составьте уравнение реакции образования дигидроортофосфата кальция из ортофосфата и ортофосфорной кислоты. Укажите тип полученной соли.

б) В известковую воду пропустить из аппарата Киппа диоксид углерода вначале до образования мути, а затем до её исчезновения. К раствору снова прилить известковой воды. Написать уравнения происходящих реакций.

Укажите условия образования нормальной, и кислой солей. Какие кислоты не могут образовать кислые соли.

### **Опыт 5. Получение основной соли**

а) В пробирку с 1-2 мл раствора хлорида кобальта постепенно (по каплям) прибавить раствор щелочи. Обратить внимание на изменение цвета осадка. Написать уравнения реакций, имея в виду, что вначале образуется основная соль, а затем - гидроксид кобальта (II).

Укажите условия образования основной соли. Какие основания не могут образовать основные соли?

б) В две пробирки по 4 мл раствора сульфата меди постепенно (по каплям) прибавить раствор щелочи в первую 2 мл во вторую по 4 мл. Обратить внимание на изменение цвета осадка. Написать уравнения реакций, имея в виду, что в первой пробирке образуется основная соль  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ , а во второй - гидроксид меди (II).

### **Контрольные вопросы:**

1. Перечислите известные вам типы оксидов. Приведите примеры.

2. Напишите возможные уравнения реакций для следующих переходов:

1)Ca - CaO - Ca(OH)<sub>2</sub> - Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - CaCO<sub>3</sub> - Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

2)Cr - Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - [Cr(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, - Cr(OH)<sub>3</sub> - NaCrO<sub>2</sub> - CrCl<sub>3</sub>

3. Как доказать амфотерность ZnO, Sb(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>?

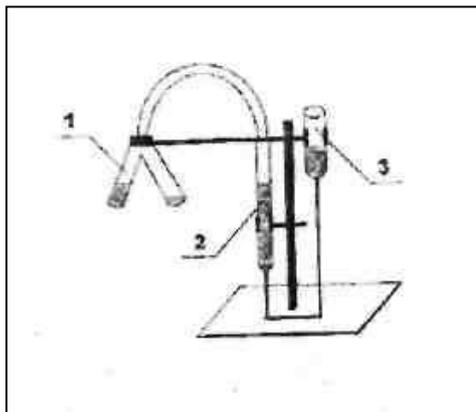
Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Напишите формулы и графические изображения следующих соединений: ортоарсенат натрия, ванадат аммония, гидрофосфат кальция, метакромит железа (II), селенат калия.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА.**

Молярную массу эквивалента металла определяют методом вытеснения им водорода из кислоты:



Доведите уровень воды в бюретке (2) до верхнего деления, вертикально перемещая уравнительный сосуд (3) и закрепите его.

Получите навеску металла, завернутую в фильтровальную бумагу и поместите её в одно из колен пробирки Оствальда (1).

Запишите массу металла.

В свободное колено пробирки Оствальда (1) осторожно налейте 10%-й раствор соляной кислоты (чуть выше половины высоты).

Закройте пробирку Оствальда пробкой с отводной трубкой и проверьте прибор на герметичность, чтобы избежать потери водорода.

Для этого: уравнительный сосуд опустите и в таком положении укрепите его. При этом уровень воды в бюретке несколько понизится и если останется постоянным, то прибор герметичен. Приведите опять к одинаковому уровню жидкости в бюретке и уравнительном сосуде.

Отметьте  $V$  (нач) мл. по нижнему мениску (см. рис. 1) и запишите в отчёт его числовое значение.

Наклоните пробирку Оствальда, чтобы кислота перелилась в колено, где находится металл, и слегка встряхивайте пробирку до окончания реакции.

В ходе реакции уравнительный сосуд необходимо опускать вниз так чтобы уровни жидкостей были одинаковыми (при этом давление в рабочей части прибора остаётся разным атмосферному).

Охладите пробирку Оствальда. Установите жидкость в бюретке и уравнительном сосуде на одинаковом уровне, запишите  $V$  (конечный) мл.

Вымойте пробирку Оствальда и приведите прибор в исходное состояние. Запишите комнатную температуру  $t^\circ\text{C}$  и выпишите из таблицы значения давления насыщенного водяного пара при этой температуре:  $p(\text{H}_2\text{O})$ .

Запишите значения  $p(\text{атм})$  по барометру.

### Обработка результатов опыта

1. Рассчитайте объём водорода (H<sub>2</sub>), выделившегося при реакции,

$$V(H_2) = V(\text{кон.}) - V(\text{нач.}), \text{ мл.}$$

2. Рассчитайте парциальное давление водорода

$$p(H_2) = p(\text{атм}) - p(H_2O)$$

3. Приведите объём водорода к нормальным условиям, используя математическое выражение уравнения состояния идеального газа:

$$V_0 = p(H_2) \cdot T_0 \cdot V(H_2) / P_0 T$$

4. По пропорции:

M(H<sub>2</sub>), г/моль V<sub>M</sub> (22,4) л/моль

m(H<sub>2</sub>) V<sub>0</sub>(H<sub>2</sub>), л

рассчитайте массу собранного водорода: m (H<sub>2</sub>)

. По закону эквивалентов рассчитайте молярную массу эквивалента металла:

а) m(Me) / m(H<sub>2</sub>) = M<sub>э</sub>(Me) / M<sub>э</sub>(H); б) m(Me) / V<sub>0</sub>(H<sub>2</sub>) = M<sub>э</sub>(Me) / M<sub>э</sub>(H);

б) по массе водорода Me (металла) = m (Me) \* M<sub>э</sub>(H) / m (H<sub>2</sub>)

в) по объёму водорода Me (металла) = m(Me) \* V\*(H) / V<sub>0</sub>(H<sub>2</sub>)

#### Зависимость давления насыщенных паров воды от температуры

Кпа	мм.рт.ст.	°C	
5,6	42,18		35
5,3	39,90	34	
5,0	37,73	33	
4,7	35,66	32	
4,5	33,70	31	
4,2	31,82		30
4,0	30,04	29	
3,8	28,35	28	
3,6	26,74	27	
3,4	25,21	26	
3,2	23,76		25
3,0	22,38	24	
2,8	21,07	23	
2,6	19,83	22	
2,5	18,65	21	
2,3	17,54		20
2,2	16,48	19	
2,1	15,48	18	
1,8	14,53	17	

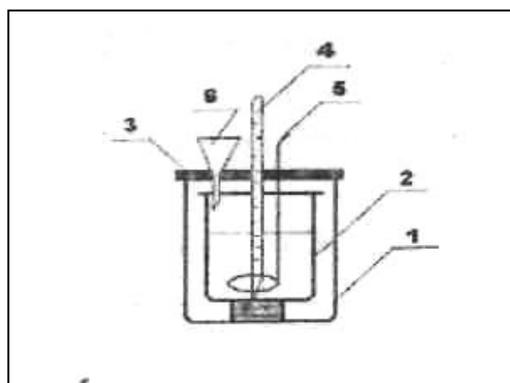
1,7	13,63	16	
1,6	12,76		15

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

В работе используются упрощенный калориметр с воздушной изоляцией, состоящей из двух сосудов - наружного (1) и внутреннего (2), закрытых термоизолирующей крышкой (3) с отверстиями для термометра (4), мешалки и воронки (5,6) (см. рис.2).

Теплота реакции передаётся воде, находящейся в сосуде (или отбирается у воды) и количество переданной теплоты определяется по общей теплоёмкости всех частей калориметра и разности температур.

#### Опыт 1. Определение теплоты растворённой соли



1 - внешний стакан; 2 – внутренний стакан; 3 - крышка;  
4 - термометр; 5-мешалка; 6 - воронка

Получить у преподавателя задание. Рассчитать и записать молярную массу указанной соли. Рассчитать массу 0,04 моль этой соли. В сухой ступке растереть пестиком кристаллы соли и, уравновесив в чашках весов два листка бумаги, взвесить рассчитанную массу соли - взять «навеску». Ознакомиться с устройством калориметра. Во внутренний стакан калориметра налить 50 мл воды (т.к.  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1$  г/мл, то  $m(\text{H}_2\text{O}) = 50$  г), закрыть крышкой, опустить термометр и мешалку в воду и записать показания термометра  $t^0_1$ . Через воронку в крышке калориметра быстро высыпать навеску соли в стакан с водой и, продолжая перемешивать раствор,

произвести отсчет самой низкой (или самой высокой) температуры после полного растворения соли  $t^{\circ}_2$ . Внести данные в отчет и произвести необходимые расчеты.

### Опыт 2. Определение теплоты реакции нейтрализации

Получить у преподавателя задание и написать термохимическое уравнение реакции нейтрализации.

Во внутренний стакан калориметра налить мерным цилиндром или из бюретки заданный объём 1М раствора щелочи (NaOH), опустить в него термометр и записать показания  $t^{\circ}_1$ . В другой сухой стакан отмерить равный объём 1М раствора кислоты (HCl), считая его температуру, равной  $t^{\circ}_1$ .

Быстро влить раствор кислоты в раствор щелочи и, осторожно помешивая содержимое, отметить самую высокую температуру  $t^{\circ}_2$ , которую покажет термометр после сливания растворов.

Внести полученные данные в отчет и произвести необходимые расчеты.

### Указания к обработке результатов опыта 1

1. Рассчитать тепловой эффект растворения навески соли по формуле:

$$Q(\text{навески}) = c \cdot m(\text{раствора}) \cdot \Delta t^{\circ};$$

Здесь:  $c$  - теплоёмкость раствора, принять равной единице, т.е.  $c=1$  кал/(г\*град) или  $c=4,2$  Дж/(г\*град);  $m(\text{раствора})=m(\text{соли})+m(\text{воды})$ ;  $\Delta t^{\circ}=t_2-t_1$ .

2. Исходя из понятия о моле вещества, его количественных характеристик (числа Авогадро, молярной массы теплоты растворения) и пропорциональных соотношений между этими величинами:

$$1 \text{ моль} \text{-----} N_A \text{-----} M \text{ г/моль} \text{-----} Q \text{ растворения (в-ва)}$$

$$n \text{ моль} \text{-----} N \text{-----} m \text{ г} \text{-----} Q \text{ (навески)}$$

а) составить пропорцию:  $m \text{ г} \text{-----} Q \text{ (навески)}$ ,

$$M \text{ г/моль} \text{-----} Q \text{ растворения (в-ва)}$$

б) рассчитать теплоту растворения соли по формуле:

$$\text{абс} \Delta Q = Q_{\text{раств}}(\text{в-ва})_{\text{теор}} - Q_{\text{раств}}(\text{в-ва})_{\text{опытн}}$$

$$\text{отн} Q = \Delta Q / Q_{\text{теор}} * 100\%$$

Суммарная теплота растворения веществ при 18<sup>0</sup>С (ккал;кДж/моль)

Вещество	Теплота растворения		Вещество	Теплота растворения	
	ккал	кДж		ккал	кДж
KNO <sub>3</sub>	-8,54	-35,75	ZnSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	-4,28	-17,9
NaNO <sub>3</sub>	-5,04	-21,08	ZnSO <sub>4</sub>	+18,54	+77,59
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-6,42	-26,90	CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	-2,80	-11,7
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-6,42	-26,88	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *10H <sub>2</sub>	-18,76	-78,51

			O		
NH <sub>4</sub> Cl	-3,89	-16,30	CuSO <sub>4</sub>	+15,90	+66,54
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+5,63	+23,60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+18,09	+75,70
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *10H <sub>2</sub> O	-15,91	-66,58	HNO <sub>3</sub>	+7,45	+31,16
NaOH	+10,10	+42,24	KOH	+12,70	+53,18

### Контрольные вопросы.

1. При соединении 2,1 г железа с серой выделяется 3,77 кДж тепла. Рассчитать теплоту образования сульфида железа.
2. При восстановлении 12,7 оксида меди (II) углём (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж тепла. Определить  $\Delta H^{\circ}_{298}$  образования CuO.
3. При полном сгорании этилена выделилось 6226 кДж . Найти объём вступившего в реакцию кислорода (условия нормальные).
4. Установить, протеканий, каких из нижеследующих реакций возможно в стандартных условиях 25°C.
  - a)  $N_{2(r)} + 1/2O_{(r)} = N_2O_{\text{газ}}$
  - b)  $4HCl_{(r)} + O_{2(r)} = 2Cl_{(r)} + 2H_2O_{(ж)}$
  - c)  $Fe_2O_{3(к)} + 3CO_{(r)} = 2Fe_{(r)} + 3CO_{2(r)}$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При взаимодействии растворов тиосульфата натрия и серной кислоты наблюдается помутнение раствора за счёт выделяющейся мелкодисперсной серы:



Время, которое проходит от начала реакции до появления помутнения (опалесценции), характеризует скорость реакции, которая, как известно, является величиной, обратной времени  $U=1/\tau$ .

Для удобства построения графика рассчитывается «условная» скорость реакции по формуле  $V=100/\tau$ .

### Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции

В одну пробирку отмерьте из бюреток указанный в таблице отчёта объём (мл) раствора тиосульфата натрия и воды, а в другую пробирку - указанный объём раствора серной кислоты. Быстро вылейте раствор тиосульфата из первой пробирки в раствор кислоты, засекайте время по часам или секундомеру и отсчитайте число секунд, прошедших с момента сливания до помутнения раствора.

Повторите опыт ещё два раза, взяв для реакции новые объёмы реактивов, указанные в таблице отчёта. Внесите в отчёт полученные данные: уравнение реакции, математическое выражение её скорости (по закону действия масс), время (сек).

Рассчитайте условную скорость реакции в каждом случае. Постройте график, отложив на оси абсцисс условные концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (1С, 2С, 3С).

Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации.

### **Опыт 2. Влияние температуры на скорость химической реакции**

Из бюретки отмерьте в одну пробирку 2 мл раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а в другую пробирку - 2 мл раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Обе пробирки и термометр опустите в стакан с водопроводной водой на 4-5 минут, чтобы растворы в пробирках и воды приняли одинаковую температуру. Запишите эту температуру  $t_1$  и выньте термометр.

Влейте раствор тиосульфата в пробирку с кислотой и, не вынимая последнюю из стакана, измерьте время, прошедшее с момента сливания растворов до появления мути.

Повторите опыт ещё два раза с теми же объёмами растворов, каждый раз добавляя в стакан с пробирками горячую воду для повышения температуры сначала на 10, а потом на 20 градусов по сравнению с начальной:  $t_2 - t_1 + 10$ ,  $+20$ .

Рассчитайте условные скорости реакции:  $V = 100/\tau$ .

Уравнение реакции, результаты измерений и расчётов занесите в таблицу отчёта.

Начертите график, иллюстрирующий зависимость скорости реакции от температуры, отложив на оси абсцисс температуру, а на оси ординат - условные скорости реакции. Учтите, что при  $0^\circ\text{C}$  скорость реакции не будет равна нулю.

Исходя из полученных значений условной скорости реакции для трех температур ( $V\tau_1$ ,  $V\tau_2$ ,  $V\tau_3$ ) рассчитайте значение температурного коэффициента скорости данной реакции, который равен отношению условных скоростей при двух температурах, отличающихся на 10 градусов.

### **Опыт 3. Влияние степени измельчения твёрдого вещества на скорость реакции в гетерогенной системе**

Уравновесьте на чашках весов (с бумажками) кусочек мела и порошок мела. Налейте в две пробирки по 4-5 мл 10%-ного раствора хлороводорода  $\text{HCl}$  (соляной кислоты) и одновременно опустите в первую пробирку кусочек мела, а во вторую - порошок мела.

Что наблюдается? В какой пробирке реакция закончилась раньше? Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод о влиянии степени измельчения (величины поверхности) реагирующих веществ на скорость гетерогенных реакций.

#### Опыт 4. Смещение химического равновесия при изменении концентрации участвующих в реакции веществ

Смещение (сдвиг) химического равновесия можно наблюдать на примере обратимой реакции:



В пробирку налейте 1/2 её объёма дистиллированной воды и добавьте 2 капли 0,5 н. раствора хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$  и роданита калия  $\text{KSCN}$  (роданита аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ). Какого цвета стал раствор? Это окраска роданита железа  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .

Смещение равновесия легко наблюдать по изменению интенсивности окраски раствора. Напишите выражения константы равновесия для наблюдаемой обратимой реакции.

Полученный раствор разлейте в четыре пробирки. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной.

В первую пробирку добавьте 4-5 капель раствора  $\text{FeCl}_3$ .

Во вторую - добавьте 4-5 капель раствора  $\text{KSCN}$  (или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ).

В третью пробирку насыпьте немного кристаллов  $\text{KCl}$  (или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Сравните окраску растворов в трёх пробирках с контрольной.

На основе принципа Ле Шателье объясните направления смещения химического равновесия, вызванного изменением концентрации каждого из добавленных веществ.

#### Контрольные вопросы:

1. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода, чтобы скорость реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  возросла в 1000 раз.

2. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25 градусов?

Константа равновесия реакции  $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$  некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , если начальные концентрации этих веществ составляли  $[\text{CO}]_0 = 0,05$  моль/л  $[\text{CO}_2]_0 = 0,01$  моль/л.

4. Как повлияют на равновесие следующих реакций:



а) повышение давления;

б) повышение температуры.

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Плотность водных растворов ( $\rho$  г/мл) при 18<sup>0</sup>.

Масс доля С(%)	NaCl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	HNO <sub>3</sub>	KOH
3	1,027	1,022	1,034	1,025	1,014	1,020	1,032		1,027
4	1,041	1,034	1,058	1,039	1,029	1,041	1,065	1,038	1,054
5	1,056	1,046	1,072	1,053	1,039	1,055	1,087	1,044	1,073
6	1,071	1,057	1,092	1,067	1,049	1,069	1,109	1,056	1,092
7	1,086	1,069	1,113	1,082	1,059	1,088	1,131	1,068	1,111

## Выполнение работы

### Опыт 1. Приготовление раствора из соли и воды

Получите у преподавателя задание: приготовить ... г раствора соли . . . (формула соли) ... %-ной концентрации (по массе).

Рассчитайте необходимую для приготовления этого раствора массу соли  $m(c)$  и масс воды  $m(H_2O)$  г. Покажите расчёты преподавателю.

Уравновести на весах листочек бумаги и взвесьте на нем с точностью до 0,01 г рассчитанную Вами массу измельчённой соли  $m(c)$ - «навеска». Перенесите взвешенную соль в чистый сухой стакан или колбу. Отмерьте цилиндром нужный объём воды, считая  $\rho(H_2O)=1$  г/мл. Вылейте воду в стакан с солью и размешайте содержимое до полного растворения. Перелейте готовый раствор в сухой мерный цилиндр и измерьте объём раствора. Внесите данные в отчёт.

Приготовленный раствор оставьте для следующего опыта.

### Опыт 2. Определение концентрации готового раствора

**Задание 1.** Измерить плотность раствора с помощью ареометра.

Ареометр см (рис 3а) служит для приближенного измерения плотности растворов и жидкостей. Это стеклянный поплавок со шкалой, который при погружении в жидкость удерживается в вертикальном положении благодаря грузу в нижней части

Чем больше плотность раствора, тем сильнее он выталкивает ареометр.

Поэтому на шкале ареометра указано возрастающее сверху вниз значение плотности  $\rho$ (г/мл). Получите ареометр у лаборанта, ознакомьтесь с ним, установите цену деления на его шкале. Налейте в сухой цилиндр готовый раствор. Осторожно опустите в раствор сухой ареометр так, чтобы он свободно плавал не касаясь стенок.

Сделайте отчёт по нижней точке внутреннего мениска (глаза на уровне мениска жидкости, см. рис 3б) с точностью до половины маленького деления и запишите в отчет.

Выньте ареометр из раствора, вымойте его, вытрите и поместите в футляр. Ареометр и раствор передайте лаборанту.

**Задание 2.** Определить массовую долю растворенного вещества с (%) по измеренной плотности  $\rho$ , используя таблицу 3. Если необходимо, произвести интерполирование.

**Задание 3.** А) Рассчитать массу соли  $m(c)$  и воды  $m(H_2O)$  в растворе. Б.) По известным величинам  $m(c)$ ,  $m(H_2O)$  и  $V$ . рассчитайте его молярную  $c(M)$ , нормальную  $c(N)$  концентрации и моляльную  $c(m)$  концентрацию этого раствора. Внесите расчётные данные в отчёт.

### Метод интерполирования

Если в таблице не окажется величины  $\rho$   $p$ -ра)<sub>изм</sub>, то фактическое значение отвечающей ей концентрации  $c$  (%) <sub>факт</sub> найдите методом интерполирования по двум ближайшим значениям. Для этого выпишите из таблицы 3 ближайшее к измеренному большее значение плотности -  $\rho_6$  и ближайшее меньшее значение  $\rho_m$ . Затем выпишите значения отвечающих им концентраций  $c_6$  и  $c_m$ .

Например: для раствора NaCl  $\rho_{изм}=1,135$  г/мл.

Из таблицы:  $\rho_6= 1,148$  г/мл  $c_6=20\%$

$\rho_m= 1,132$  г/мл  $c_m=18\%$

Находим разность  $\Delta\rho=0,016$  г/мл;  $\Delta c=2\%$

Разность между измеренным и меньшим значением плотности:

$\Delta\rho=\rho_{изм}-\rho_m=1,135-1,132=0,003$  г/мл. Отвечающую ей разность концентраций  $\Delta c$

находим из пропорции:

$\Delta\rho$  отвечает  $\Delta c$

$\Delta\rho'$  -----  $\Delta c'$

$\Delta c' = \Delta\rho' * \Delta c \setminus \Delta\rho$

В данном примере  $\Delta c' = 0,003 * 2 \setminus 0,016 = 0,375\%$ , поэтому фактическая концентрация раствора :  $c_{факт} = c_m + \Delta c' = 18 + 0,375 = 18,375\%$ .

К опыту 1 Задание: Приготовить .... г. раствора соли .... (формула) . . . %-ной концентрации (по массе).

### Контрольные вопросы.

1. Сколько граммов  $Na_2SO_3$  потребуется для приготовления 5 л 8 %-ного (по массе) раствора  $\rho_r=1,075$  г/мл)?

2. Найти молярность и моляльность 36,2 %-ного ( по массе) раствора HCl, плотность которого 1,18 г/мл.

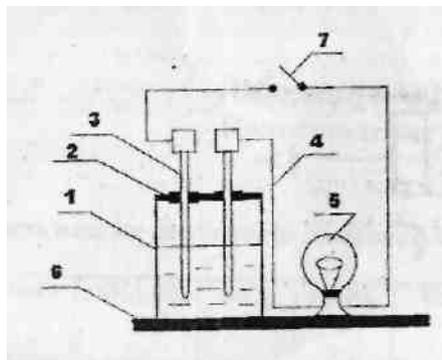
3. Какой объём 0,1 м раствора  $H_3PO_4$  можно приготовить из 75 мл 0,75 н раствора?

4. Какой объём 2 н раствора  $H_2SO_4$  потребуется для приготовления 500 мл 0,5 н раствора?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

### Реакции в растворах электролитов

#### Опыт 1. Электропроводность растворов (демонстрационный)



#### Прибор для определения электропроводности

Опыт по изучению электропроводности растворов проводят в приборе (см рис 4), состоящем из стакана (1), снабженного эбонитовой крышкой (2), с смонтированными в неё металлическими электродами (3), изолированных проводов (4), электрической лампочки (5), вмонтированной в панель (6), и вилки (7) для включения в сеть.

Чтобы не внести в раствор примесей других веществ при выполнении каждого опыта используйте тщательно вымытые и ополоснутые дистиллированной водой электроды и стаканы. Электроды осушайте фильтровальной бумагой.

После выполнения каждого опыта отключайте прибор от сети!

А) Налейте в стакан 5-6 мл дистиллированной воды, поместите на него крышку с электродами и включите прибор в сеть.

Что наблюдается? Проводит ли ток дистиллированная вода? Отключите прибор, приподнимите крышку, внесите в стакан один микрошпатель мелко растёртого сахара, размешайте раствор чистой стеклянной палочкой и опустите в него электроды. Включите прибор в сеть.

Загорается ли лампочка? Является ли сахар электролитом?

Отключите прибор и в тот же стакан внесите один микрошпатель хлорида натрия  $\text{NaCl}$ . Размешайте раствор и опустите в него электроды. Является ли эта соль электролитом? Обратите внимание на яркость свечения лампочки. Напишите схему электролитической диссоциации хлорида натрия. Какие вещества являются электролитами?

Б) Отмерьте мензуркой 5-6 мл концентрированной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , перелейте в стакан прибора для исследования электропроводности, поместите на него крышку с электродами и включите прибор. Ярко ли горит лампочка? Какова электропроводность концентрированной уксусной кислоты? Велика ли степень её диссоциации?

Отключите прибор, разбавьте раствор дистиллированной водой и исследуйте его электропроводность. Сравните наблюдаемую яркость свечения лампочки с предыдущим случаем.

Напишите схему диссоциации уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Как и за счёт чего изменилась концентрация ионов при разбавлении раствора? Как влияет разбавление раствора на степень диссоциации электролитов?

### **Опыт 2. Сравнение химической активности электролитов**

А) Поместите в две пробирки по небольшому приблизительно одинаковому кусочку мрамора. В одну из них налейте 1-2 мл 2 н. раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а в другую такой же объём 2 н. раствора хлороводородной кислоты  $\text{HCl}$  (соляной к-ты). В какой из пробирок реакция протекает более энергично?

Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение обеих гетерогенных реакций. Напишите математическое выражение скорости каждой реакции (по закону действия масс). От концентрации каких ионов зависит скорость этих реакций? В каком из растворов концентрация этих ионов больше? Какая из взятых кислот химически более активна, т.е. более сильная кислота?

Б) Налейте в пробирку 1-2 мл 2 н. раствора хлороводородной (соляной) кислоты. Поместите туда же гранулу цинка и обратите внимание на активность выделения газа.

Внесите, в пробирку 1-2 микрошпателя кристаллического ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и хорошо перемешайте содержимое.

Как изменилась активность выделения газа? Какой запах появился в результате реакции? Какое вещество образовалось?

Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции образования этого вещества.

### **Опыт 3 Смещение равновесия слабого электролита**

Налейте в пробирку 2-3 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , добавьте 2-3 капли раствора индикатора метилоранжа. Какую среду указывает окраска индикатора, и какими ионами она обусловлена? Напишите схему диссоциации уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и выражение константы диссоциации.

К сильным или слабым электролитам она относится?

Отлейте половину раствора в другую пробирку, внесите в неё 2-3 микрошпателя кристаллического ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и тщательно перемешайте содержимое.

Как изменилась окраска индикатора по сравнению с первой пробиркой? Как изменилась кислотность и, следовательно, концентрация ионов водорода  $[\text{H}^+]$ ? Напишите схему диссоциации ацетата натрия. К сильным или слабым электролитам он относится?

Какой ион двух электролитов, находящихся в растворе, является из них общим – одноименным? Как изменилась его концентрация после внесения ацетата натрия? Куда должно сместиться равновесие диссоциации слабой уксусной кислоты согласно закону действия масс и правилу Ле Шателье после увеличения концентрации одноимённого иона? Как влияет одноимённый ион на степень диссоциации слабого электролита?

#### **Опыт 4. Направление реакций ионного обмена**

А) Налейте в пробирку около 1 мл 0,5 н раствора хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$ , в другую - около 1 мл 0,5 н. раствора силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , в третью - около 1 мл 0,5 н. раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Добавьте такие же объёмы в первую пробирку - 2 н. раствора гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ . Во вторую - 2 н. раствора хлороводородной кислоты  $\text{HCl}$  (соляной кислоты), в третью - 0,5 н. раствора хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ .

Что наблюдается? Какие вещества образуются в осадках? Напишите - молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Б) Налейте в пробирку 1-2 мл 0,5 н. раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , добавьте несколько капель 0,5 н. раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Что происходит? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

В) Налейте в пробирку 1-2 мл 0,5 н. раствора хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Добавьте 1-2 мл 2 н. раствора гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ .

Нагрейте пробирку на пламени горелки (или спиртовки) до кипения. Осторожно понюхайте пары и установите запах аммиака  $\text{NH}_3$ , получающегося при термическом разложении гидроксида аммония. Напишите уравнение этой реакции.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7 ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ**

#### **Опыт 1. Определение водородного показателя pH раствора**

С помощью универсальной pH- индикаторной бумаги определите pH в 0,1 н. растворах:

Хлороводородной (соляной)  $\text{HCl}$  и уксусной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кислот.

1. Гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  и аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

2. Водопроводной воды.

4. Хлорида натрия  $\text{NaCl}$ , ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , хлорида аммония. Для этого на полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите каплю исследуемого раствора. Окраску свежесмоченного пятна сравните с прилагаемой цветной шкалой, на которую нанесены обозначения величины рН от 1 до 10.

По соответствующей окраске отметьте значения рН и укажите реакцию среды в исследованных растворах

### **Опыт 2. Гидролиз солей**

А) В чистую пробирку налейте 1-2 мл 0,1 н. раствора карбоната натрия -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в другую 1-2 мл 0,1 н. раствора хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$ , в третью 1-2 мл 0,1 н. раствора сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . В каждую пробирку прибавьте 2-3 капли индикатора лакмуса.

По окраске лакмуса установите характер среды и примерное значение водородного показателя рН исследуемых растворов ( $> 7$  или  $< 7$ ).

Наличие каких ионов в каждом из растворов указывает индикатор? Какие ионы воды оказались связанными вследствие гидролиза? Какой ион соли участвует в гидролизе? Катион или анион? Сколько ступеней гидролиза соли возможно? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза каждой соли по первой ступени. Для каждой соли сформулируйте вывод об особенностях её гидролиза в зависимости от того, каким основанием и какой кислотой она образована.

Б) Налейте в чистую пробирку 1-2 мл 0,5 н. раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а в другую пробирку равный объём 0,5 н. раствора хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$ . Слейте оба раствора и тщательно встряхните. Обратите внимание на выделение пузырьков газа и образования студенистого осадка.

Как будет изменяться концентрация ионов водорода  $[\text{H}^+]$  и гидроксид-ионов  $[\text{OH}^-]$ , имевшихся в исходных растворах, при их сливании? Почему? Какое смещение равновесия гидролиза каждой соли это вызовет? Как изменится степень гидролиза  $h_1$  каждой соли? Какие конечные продукты получаются при полном гидролизе каждой соли?

Напишите молекулярные уравнения полного гидролиза двух солей: карбоната натрия и хлорида алюминия. Какой газ выделялся при сливании, их растворов и какое вещество образовало осадок?

Напишите суммарное молекулярное и ионно-молекулярное уравнения наблюдаемой реакции при участии двух солей и воды.

Можно ли реакцией обмена получить в растворе соль, образованную слабым основанием и слабой кислотой? Почему?

### **Опыт 3. Сдвиг равновесия гидролиза**

Налейте в чистую пробирку 1-2 мл дистиллированной воды, насыпьте в неё 1-2 микрошпателя кристаллического ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и перемешайте встряхиванием до полного растворения его.

Добавьте 1 -2 капли раствора индикатора фенолфталеина. Какую среду он указывает? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Отделите часть раствора в другую пробирку и оставьте его для сравнения. Раствор в первой пробирке нагрейте на пламени спиртовой горелки или в горячей воде. Как изменилась окраска раствора при повышении температуры? О каком изменении концентрации гидроксид- ионов  $[\text{OH}^-]$  это говорит? В какую сторону сместилось равновесие гидролиза соли, как изменилась степень гидролиза  $h_1$ ?

Охладите пробирку с горячим раствором под струёй воды. Как теперь изменилась окраска раствора? Куда теперь сместилось равновесие гидролиза? Имеет ли процесс обратимый характер?

Сформулируйте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. В чем причина этого влияния?

#### **Контрольные вопросы.**

1. Написать в ионно-молекулярной форме уравнение реакций, приводящих к образованию малорастворимых осадков или газов:

а)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}$ ; б)  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ; в)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$ ; г)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

2. Указать, какие из перечисленных солей подвергается гидролизу  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ . Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнение гидролиза.

3. Вычислить pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты.

4. Определить  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  в растворе, pH которого равен 6,2.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**

### **Опыт 1 Термическое разложение дихромата аммония, (внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция)**

В сухую пробирку насыпьте немного кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и закрепить её в штативе наклонно (в сторону, безопасную для всех).

Нагрейте осторожно верхний слой соли до начала реакции прекратите нагревание. Объясните бурное («вулкан») течение реакции в результате которой и

образуются молекулы воды, азота и кристаллы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  зеленого цвета. Составьте полное уравнение реакции и внесите в отчет.

### **Опыт 2 Разложение перекиси водорода ( реакция диспропорционирования)**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  раствора, добавить в качестве катализатора немного  $\text{MnO}_2$ . Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Что наблюдается ? Написать реакцию разложения перекиси водорода.

### **Опыт 3 Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода**

А) Налейте в пробирку 3 мл раствора йодида калия (KI), добавьте 1мл раствора серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) прибавьте 3-%-ный раствор пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) до образования свободного йода ( $\text{I}_2$ ). Обратите внимание на цвет раствора. Схема рвления реакции:



Составьте полное уравнение реакции. Внесите в бланк отчета подбирая коэффициенты методом электронного баланса. Определите окислитель, восстановитель, процесс окисления и восстановления.

Б) В пробирку налейте 2-3 мл раствора перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) Добавьте разбавленной серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и приливайте (по каплям) 3 %-ный раствор пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) до полного изменения цвета раствора. Обратите внимание на выделение газа (какого?). Схема реакции:



Внесите в бланк отчета полное уравнение реакции, подобрав коэффициенты одним из указанных методов. Сопоставьте поведение пероксида водорода в опытах А) и Б) и укажите его роль в обоих случаях.

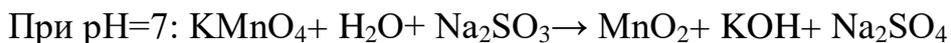
### **Опыт 4 Окислительные свойства перманганата калия в различных средах (pH<7, pH>7, pH=7)**

В три пробирки налейте 2-3 мл раствора перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) имеющего фиолетовый цвет. Добавьте в первую пробирку немного разбавленной серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), во вторую - такой же объём воды ( $\text{H}_2\text{O}$ , в третью - концентрированный раствор щелочи (KOH).

В каждую пробирку добавьте равный объём раствора сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Укажите изменение цвета раствора в каждой пробирке, имея в виду, что в кислой среде получают катионы  $\text{Mn}^{2+}$  с слабо розовой (почти бесцветной) окраской, в нейтральной среде появляется осадок бурого цвета -  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{+4}$ ), а в щелочной среде образуется зеленого цвета манганат-ионы  $\text{MnO}_4^{-2}$  ( $\text{Mn}^{+6}$ ).

Сульфит-ион  $\text{SO}_3^{-2}$  ( $\text{S}^{+4}$ ) в этих опытах переходит в сульфат  $\text{SO}_4^{-2}$ , где степень окисления серы равна +6.

Схемы уравнений реакций:



Внесите в отчет схему каждой реакции и подберите коэффициенты методом электронного баланса или методом полуреакций. Определите окислитель, восстановитель, процесс окисления, процесс восстановления. В какой среде более сильно выражены окислительные свойства перманганата калия.

### Контрольные вопросы

1. Что такое степень окисления? Найти степени окисления марганца, хлора, азота, фосфора:  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

2. Указать процесс (окисления, восстановления), сопровождающий следующие превращения веществ:



3. Указать в каких из приведенных процессов происходит окисление азота:



4. Закончить следующие уравнения окислительно-восстановительных реакций:

