

В. А. Яблоков

Х И М И Я

Получение и превращение вещества и энергии

Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Нижний Новгород
ННГАСУ
2010

ББК 24.1
Я 71

Рецензенты:

Гришин Д.Ф. – доктор хим. наук, чл.-корр. РАН, (Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского);

Карташов В.Р. – доктор хим. наук, (Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева).

Яблоков В. А.

Я 71 Химия. Получение и превращение вещества и энергии [Текст]: учебное пособие /В. А. Яблоков, Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Н. Новгород: ННГАСУ, 2010 . – 192 с. ISBN 978-5-8114-0829-0

В учебном пособии изложены химические аспекты получения и превращения вещества и энергии в различных сферах деятельности человека. Книга рассчитана на студентов технических специальностей.

ББК 24.1

Охраняется законом об авторском праве. Воспроизведение всей книги или любой её части запрещается без письменного разрешения издателя.

ISBN 978-5-8114-0829-0

© ННГАСУ, 2010
© В.А. Яблоков, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Описание химических процессов опирается на фундаментальные законы термодинамики, кинетики, квантовой механики. Знание законов позволяет управлять физико-химическими процессами, решать многие прикладные задачи. Известно, например, что глубина траншеи для прокладки водопроводных труб под землей должна превышать глубину промерзания грунта в холодное время года. Объемное расширение льда при замерзании воды способно разорвать трубопровод. Это обусловлено особенностями фазового изменения состояния системы жидкая вода – лед.

Перекачка природного газа по газопроводам высокого давления предполагает соблюдение определенного режима эксплуатации газовых систем и знания физико-химических условий образования кристаллических газовых гидратов (клатратов). Попадание паров воды в природный газ (метан с примесями других углеводородов) приводит к закупорке трубопроводов в результате образования из газов кристаллических гидратов (рис. 1).

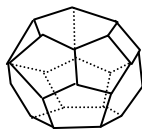


Рис. 1. Модели кристаллического каркаса газового гидрата, построенного из шести молекул воды и одной молекулы метана

Извлечение полезных минералов основывается на различии адгезионных свойств минералов и пустой горной породы, а применение металлов как конструкционных материалов предполагает знание их свойств и обеспечение их химической и электрохимической защиты от воздействий внешней среды.

Материалы, используемые в оптоэлектронике и полупроводниковой технике, до неузнаваемости изменили размеры и конструкцию используемых приборов. Однако успехи в миниатюризации транзисторов (электрических переключателей) сопряжены с нежелательными электронными эффектами – проскоком электронов через изолирующий слой (туннельный эффект), в результате которого микросхемы перестают работать. Для решения возникшей проблемы планируется создание нанотрубок и на их основе проводников и полупроводников. Тончайшие полые нити из углерода с внутренним диаметром трубки в несколько нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) позволят уже в ближайшие годы создавать микросхемы, которые найдут применение в медицине, автомобилестроении, авиационной промышленности, энергетике и других сферах деятельности человека.

Получение энергии такая же актуальная проблема, как и проблема получения и превращения вещества. В настоящее время основными источниками энергии на планете являются реакции горения природного газа, каменного угля и продуктов переработки нефти (бензин, керосин, дизельное топливо, мазут). К сожалению, это невозобновляемые источники энергии, поэтому продолжают поиски альтернативных энергетических источников. Необходимы не только новые способы получения энергии, но и совершенствование ресурсо- и энергосберегающих технологий, а также защита окружающей среды от загрязнения промышленными и бытовыми отходами.

В любой сфере деятельности человека естественные науки (физика, химия, биология и др.) призваны открывать новое и служить теоретической основой для технических наук, проектирующих будущее.

ТЕМА 1 ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Введем некоторые понятия и определения, необходимые для обсуждения равновесных фазовых превращений.

Вещество, структурными частями которого являются атомы, молекулы или ионы, называется однородной или *гомогенной системой*. Жидкая вода – гомогенная система, состоящая из одного вида микрочастиц – молекул воды. К гомогенным системам относятся также водные растворы сахарозы (молекулы воды и сахарозы) и поваренной соли (молекулы воды, ионы Na^+ и Cl^-).

В отличие от гомогенной (однородной) системы, внешним признаком гетерогенной системы служит поверхность раздела, существующая между фазами. *Фаза* – часть системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Лед, жидкая вода и пар, находящиеся в контакте между собой, составляют части или фазы неоднородной или гетерогенной системы.

Гетерогенная (неоднородная) система состоит из двух или большего числа фаз. Обозначим число фаз системы символом φ , тогда чистая вода или водный раствор – гомогенные однофазные системы ($\varphi = 1$). Вода с кусочками плавающего льда – гетерогенная двухфазная система ($\varphi = 2$). Раздробленные кусочки льда обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами и в совокупности представляют одну фазу. Жидкая вода обладает такими же химическими свойствами, что и лед, но физические свойства жидкой воды (например, плотность) отличаются от физических свойств льда. Этого различия достаточно, чтобы жидкая вода и лед рассматривались как отдельные фазы.

Компонент – вещество, входящее в состав системы, способное существовать вне ее в качестве индивидуального соединения.

Обозначим количество компонентов символом K . Чистая вода – однокомпонентная система ($K = 1$). Водный раствор сахарозы состоит из двух компонентов ($K = 2$). Оба компонента (H_2O и $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) могут быть выделены из раствора в виде индивидуальных химических соединений – жидкой воды и кристаллов сахарозы.

Заметим, что водный раствор поваренной соли – гомогенная двухкомпонентная система. В растворе существует три вида микрочастиц: молекулы H_2O , ионы Na^+ и Cl^- . Ионы Na^+ не могут существовать вне раствора в качестве самостоятельного компонента. Это касается также ионов Cl^- , поэтому водный раствор соли при наличии трех видов микрочастиц остается двухкомпонентной системой: вода (H_2O) и соль (NaCl). Именно они способны существовать вне данного раствора в качестве индивидуальных соединений.

Любую гетерогенную систему характеризуют следующие параметры: давление (p), температура (T), число компонентов (K) и число фаз (φ). Указанные параметры связаны между собой уравнением, которое было выведено американским физиком-теоретиком Д.У. Гиббсом и названо *правилом фаз Гиббса*:

$$f = K - \varphi + 2,$$

где f – число степеней свободы; переменные параметры (p и T) учитываются цифрой 2.

Число степеней свободы f указывает количество переменных, изменение которых не приведет к изменению числа фаз системы. Например, для жидкой воды число степеней свободы:

$$f = 1 - 1 + 2 = 2.$$

В известных пределах можно произвольно менять два параметра – давление p и температуру T – при сохранении одной фазы – жидкой воды.

В случае гетерогенной системы, например жидкость – пар, ситуация меняется. Для такой системы число степеней свободы:

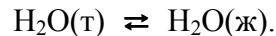
$$f = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Можно произвольно изменять только один параметр либо температуру, либо давление без изменения числа фаз. Произвольное изменение температуры исключает произвольное изменение давления. Оно должно изменяться соответственно изменению температуры так, чтобы не изменилось число фаз системы.

1.1. Однокомпонентные системы

Для любой однокомпонентной системы максимальное число фаз – три (газ, жидкость, твердое тело). Например, вода может находиться одновременно в виде жидкости, льда и пара. В однокомпонентных системах (число компонентов $K = 1$) фазы обладают одинаковыми химическими свойствами и различаются лишь физическими свойствами.

Рассмотрим равновесие *твердое тело* \rightleftharpoons *жидкость* на примере плавления льда (рис. 2, б)



Функцию внешней среды выполняют нагреватель или холодильник, обменивающиеся с системой лед – жидкая вода энергией в форме теплоты.

При плавлении льда энергия нагревателя расходуется на разрушение кристаллической решетки ($Q = \Delta H_{\text{пл.}}$). Из однофазной системы (рис. 2, а) возникает равновесная двухфазная система (рис. 2, б). До завершения плавления последнего кристалла льда температура остается постоянной ($T_{\text{пл.}} = \text{const}$), если сохраняется постоянное давление. Только после превращения двухфазной системы в одно-

фазную (рис. 2, в) температура будет повышаться в результате нагревания жидкой воды.

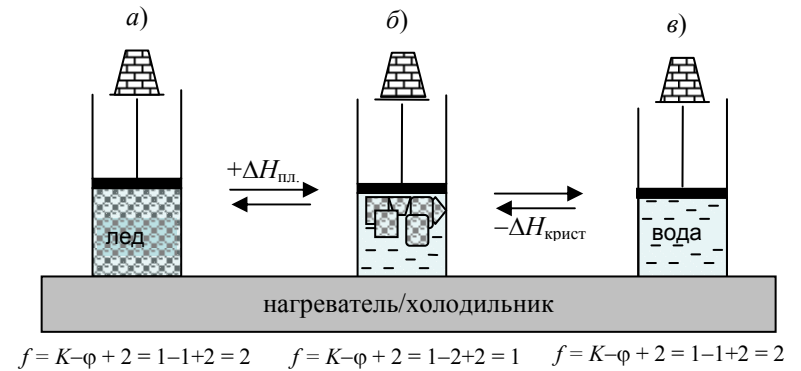


Рис. 2. Расчет числа степеней свободы при равновесном фазовом переходе лед \rightleftharpoons вода (плавление льда и его кристаллизация)

Обратимся к равновесной системе *жидкость* \rightleftharpoons *пар*, представленной на рис. 3, б.

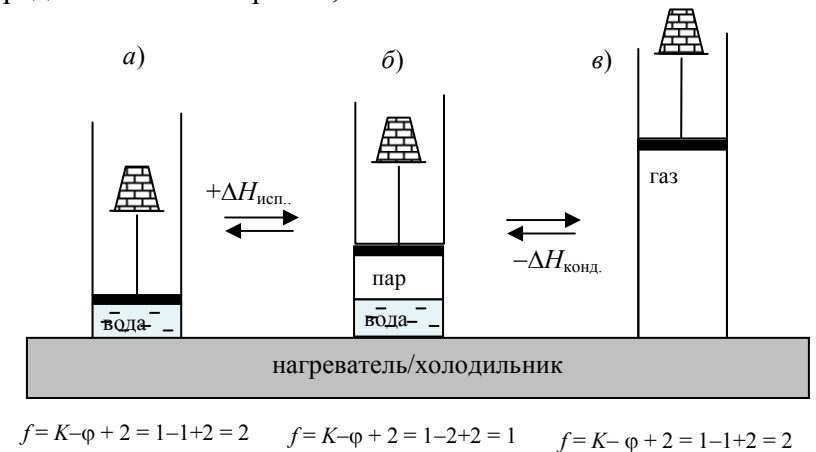


Рис. 3. Расчет числа степеней свободы при равновесном фазовом переходе вода \rightleftharpoons пар (испарение воды и конденсация пара)

Фазовые равновесия:

твердое тело \rightleftharpoons жидкость,

жидкость \rightleftharpoons пар,

твердое тело \rightleftharpoons пар

описываются уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T \cdot \Delta V_{ф.п.}}, \quad (1.1)$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ – энтальпия фазового перехода 1 моль вещества из фазы (II) в фазу (I); $\Delta V_{ф.п.} = V(I) - V(II)$ – изменение объема 1 моль вещества при фазовом переходе; T – температура фазового перехода (температура плавления, кипения или возгонки).

Отступление. Зависимость давления от температуры для фазовых равновесий в однокомпонентных системах:

твердое тело \rightleftharpoons жидкость,

жидкость \rightleftharpoons пар,

твердое тело \rightleftharpoons пар,

можно вывести, рассматривая термодинамическое равновесие фаз (I) и (II).

Условие равновесия отвечает равенство: $\Delta G = 0$ или $G(I) = G(II)$ при постоянстве давления p и температуры T . Изменение давления и температуры от p до $p + dp$ и от T до $T + dT$ приведет к изменению функции Гиббса:

$$dG(I) = dG(II). \quad (1.2)$$

Вспоминаем, что $G = U + pV - TS$ и

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

Из первого закона термодинамики следует $dU + pdV - TdS = 0$, следовательно,

$$dG = Vdp - SdT. \quad (1.3)$$

Из уравнений (1.2) и (1.3) получаем:

$$\begin{aligned} V(I)dp - S(I)dT &= V(II)dp - S(II)dT, \\ [V(I) - V(II)]dp &= [S(I) - S(II)]dT, \end{aligned}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \text{ или } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T \cdot \Delta V_{ф.п.}}$$

уравнение Клаузиуса – Клапейрона

Применим уравнение Клаузиуса – Клапейрона к фазовому равновесию твердое тело – жидкость.

Пример. Удельный объем льда при 0 °С (273.15 К) равен 1.091 см³/г; удельный объем жидкой воды при той же температуре равен 1.000 см³/г. Удельная энтальпия плавления льда равна $\Delta H_{пл.} = 317.8$ Дж/г. Вычислим изменение температуры плавления льда ΔT при увеличении внешнего давления от 1 до 2 атм. (1 атм = 1.013·10⁵ Па).

Решение. В соответствии с уравнением Клаузиуса – Клапейрона

$$dT = \frac{T \cdot \Delta V_{пл.}}{\Delta H_{пл.}} dp$$

$$\Delta T = \frac{273.15 \cdot (1 - 1.091) \cdot 10^{-3}}{317.8 \cdot 10^3} \cdot 1.013 \cdot 10^5 = -0.0078 \text{ К.}$$

При увеличении внешнего давления на 1 атм температура плавления льда уменьшится на 0.0079 градуса.

Решение уравнения Клаузиуса – Клапейрона для фазовых переходов жидкость \rightleftharpoons пар и твердое тело \rightleftharpoons пар опирается на положение о том, что объем конденсированной фазы пренебрежимо мал по сравнению с объемом газовой фазы:

$$\Delta V_{ф.п.} = V_{пар} - V_{жидк.} \approx V_{пар} \text{ и}$$

$$\Delta V_{ф.п.} = V_{пар} - V_{тв.} \approx V_{пар}.$$

В этом легко убедиться, сравнивая, например, объем 1 моль жидкой воды (18 см³) и пара (22 400 см³) при нормальных условиях.

Принимая во внимание, что $\Delta V_{ф.п.} \cong V_{пар}$, запишем уравнение (1.1):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T \cdot \Delta V_{пар}}. \quad (1.4)$$

Будем считать, что газообразная фаза при невысоких давлениях ведет себя как идеальный газ: $pV = nRT$ или

$$V = RT/p, \text{ если } n=1 \quad (1.5)$$

Комбинация уравнений (1.4) и (1.5) позволяет установить зависимость равновесного давления пара над жидкостью (или твердым телом) от температуры:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{RT^2} \cdot dT$$

$$\int \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{R} \int \frac{dT}{T^2} + \ln A$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{RT} + \ln A, \text{ отсюда}$$

$$p = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{RT}}, \quad (1.6)$$

где p – равновесное давление пара над жидким или твердым индивидуальным соединением; A – постоянный множитель, зависящий от природы соединения; T – температура, отвечающая состоянию равновесия; $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – энтальпия фазового перехода ($\Delta H_{\text{исп.}}$ или $\Delta H_{\text{возг.}}$).

Отступление. Одним из примеров преобразования энергии фазовых переходов в механическую работу служит паровая турбина. В качестве энергоносителя (рабочего тела) используется вода. Водяной пар получают в процессе испарения воды в паровом котле высокого давления. Давление пара над жидкостью при повышении температуры в закрытом паровом котле достигает десятков и сотен атмосфер. При высоких давлениях свойства водяного пара отличаются от свойств идеального газа. В этом легко убедиться, сравнивая экспериментальные значения давления водяного пара (рис. 4) и давления пара, вычисленные по уравнению (1.6) $p = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{RT}}$, где p [Па]; $A = 14.8 \cdot 10^{10}$;

$\Delta H_{\text{исп.}} = 44010$ [кДж/моль]; $R = 8.314$ [Дж/(моль·К)]; T [К]. В паровых котлах применяется, как правило, так называемый «перегретый пар» – газообразное состояние воды в отсутствие жидкой фазы. В паровую турбину поступает перегретый пар при температуре 550 °С и давлении 255 атм. На рис. 5. представлена область равновесия жидкая вода –

пар, для которой характерно экспоненциальное нарастание давления с ростом температуры. После превращения всей воды в пар увеличение давления с ростом температуры носит линейный характер. Перегретый пар при высоких давлениях не подчиняется уравнению состояния идеального газа ($pV = nRT$), но тенденция линейной зависимости давления от температуры приближенно сохраняется.

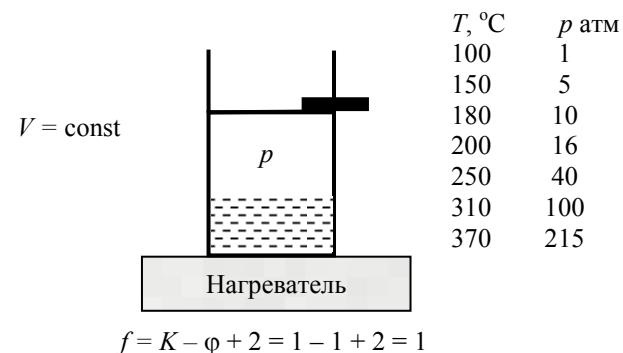


Рис. 4. Равновесная система вода \rightleftharpoons пар. Зависимость давления пара от температуры при $V = \text{const}$ и расчет числа степеней свободы в системе.

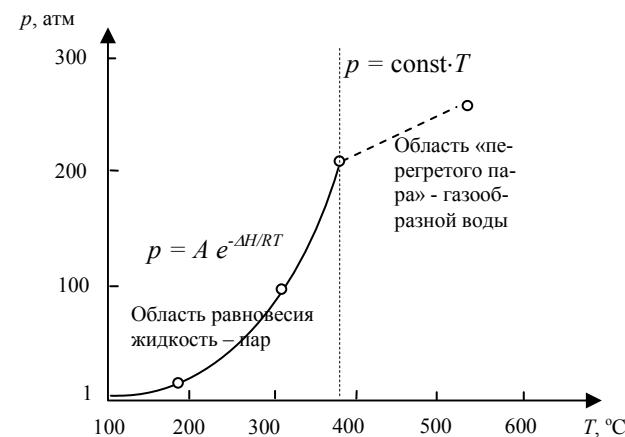


Рис. 5. Зависимость давления от температуры в системе вода – пар

Кинетическая энергия молекул пара в паровом котле преобразуется в механическую энергию вращения вала паровой турбины. Струя пара «бьет» по лопаткам вала и вращает турбину со скоростью 3000 об/мин. Вал турбины непосредственно соединен с электрогенератором, в котором механическая энергия вращения вала преобразуется в электрическую. В современных паровых турбинах используют перегретый пар и при более высоких температурах и давлениях, например, при 650 °С, $p = 350$ атм. Принципиальная схема установки, преобразующей тепловую энергию в электрическую энергию, представлена на рис. 6.

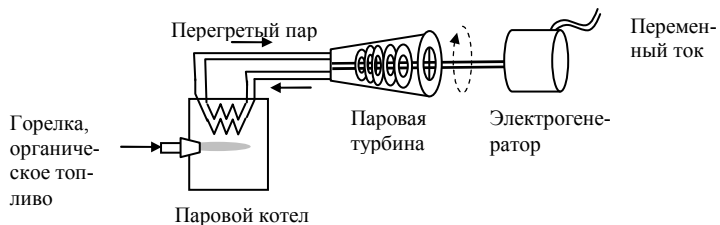


Рис. 6. Модель, демонстрирующая превращение энергии фазового перехода жидкость – пар в механическую энергию движения и затем в электрическую

При температуре ниже 0 °С и давлении ниже 0.006 атм существует равновесие лед \rightleftharpoons пар: $\text{H}_2\text{O(т)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(пар)}$

Отступление. Давление насыщенного пара воды надо льдом не превышает нескольких миллиметров ртутного столба (рис. 7).

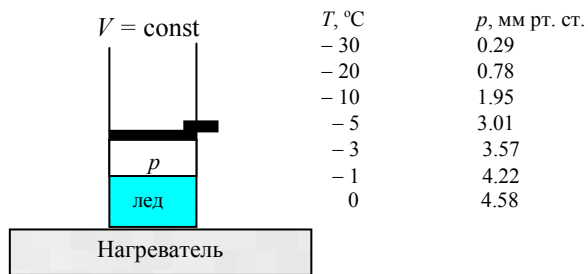


Рис. 7. Равновесная система лед \rightleftharpoons пар ($V = \text{const}$)

Но этого количества пара достаточно, чтобы покрыть инеем ветви деревьев и провода высоковольтной линии электроснабжения в зимнее время года при резком понижении температуры воздуха.

На рис. 8 в координатах $p - T$ приведена фазовая диаграмма воды.

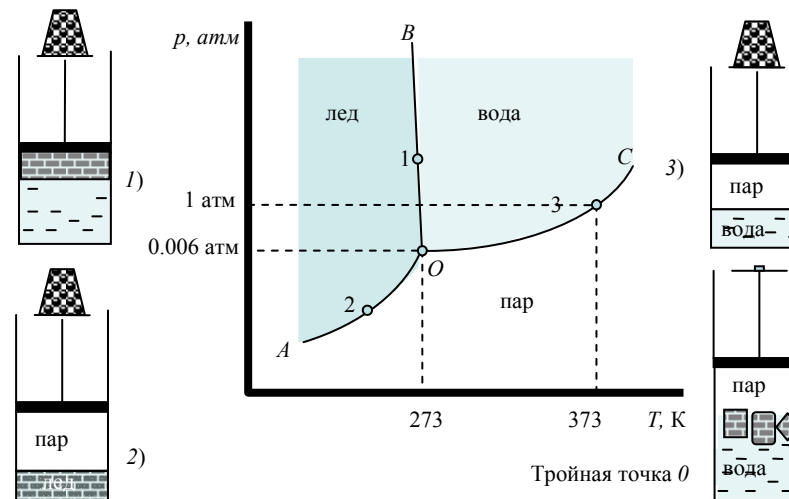


Рис. 8. Фазовая диаграмма состояния воды

Фазовая диаграмма представляет графическую форму фазового равновесия твердое тело – жидкость – пар. На диаграмме выделяются три области: лед, вода, пар. Каждой области соответствует одна фаза ($\phi = 1$). Применив правило фаз, получаем число степеней свободы для однофазных систем:

$$f = K - \phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Любая точка однофазной системы обладает двумя степенями свободы. Можно без изменения числа фаз произвольно изменять p и T в пределах, ограниченных кривыми AOB для льда, BOC для воды или AOC для пара.

Кривые OB , OC и OA соответствуют двухфазным системам лед \rightleftharpoons вода, вода \rightleftharpoons пар и лед \rightleftharpoons пар.

Согласно правилу фаз:

$$f = K - \varphi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Однокомпонентные двухфазные системы имеют одну степень свободы. Например, можно менять произвольно температуру, но при этом для сохранения числа фаз давление должно определяться ходом кривых OA , OB или OC . Можно менять произвольно давление, тогда температура будет определяться ходом все тех же кривых OA , OB или OC .

Точка O отвечает трехфазной системе (лед – жидкость – пар). Это единственное состояние, для которого число степеней свободы равно нулю $f = K - \varphi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. Система инвариантна.

1.2. Двухкомпонентные системы

В двухкомпонентной системе ($K=2$), в которую входят соединения A и B , число переменных равно четырем: p , T , c_A , c_B . При постоянном давлении ($p = \text{const}$) состояние двухкомпонентной системы можно рассматривать на плоской диаграмме температура – состав и правило фаз принимает вид:

$$f = K - \varphi + 1 \text{ или } f = 3 - \varphi.$$

Рассмотрим случай двухкомпонентной системы, в которой компоненты неограниченно растворимы в расплаве и практически нерастворимы в твердой фазе. Такой тип фазовой диаграммы, называемой диаграммой плавкости, представляет система $Cd - Bi$ (рис. 9).

Диаграмма плавкости строится по кривым охлаждения. Чтобы получить кривые охлаждения, готовят расплавы различного состава. Затем наблюдают процесс охлаждения и кристаллизации расплавов во времени. Кривые 1 и 6 отвечают охлаждению и кристаллизации расплава чис-

тых Cd (кривая 1) и Bi (кривая 6). При кристаллизации расплавов индивидуальных Cd и Bi наблюдаются четко выраженные температурные остановки (горизонтальные участки). Температура не изменяется до тех пор, пока не закристаллизуется последняя капля расплава индивидуального вещества.

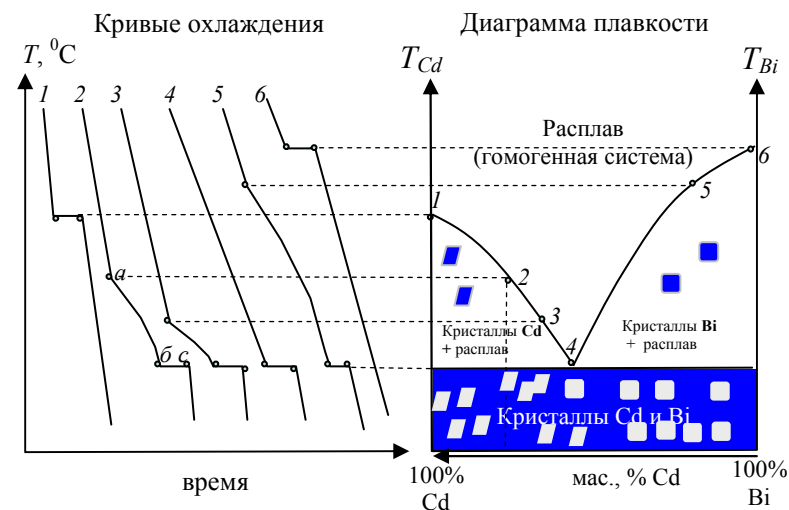


Рис. 9. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы $Cd - Bi$ (правая часть), построенная по кривым охлаждения расплава $Cd - Bi$ (левая часть рисунка)

При охлаждении двухкомпонентного расплава процесс кристаллизации начинается с выпадения кристаллов одного из компонентов. Так из расплава, содержащего 70% Cd и 30% Bi (кривая охлаждения 2 , точка a), происходит выпадение кристаллов Cd . Процесс кристаллизации Cd изменяет состав расплава, он обогащается Bi , поэтому температура кристаллизации плавно уменьшается по мере выпадения кристаллов Cd . Так происходит до температуры, соответствующей точке b на кривой 2 . Температура

расплава, соответствующая точке \bar{b} , остается некоторое время постоянной. Из расплава одновременно выпадают кристаллы Cd и Vi в том соотношении, которое соответствует составу расплава. Температура расплава остается постоянной до тех пор, пока не завершится выпадение смеси кристаллов Cd и Vi постоянного состава (плато $\bar{b} - c$ на кривой 2). Эта температурная остановка (плато $\bar{b} - c$ на кривой 2) соответствует точке 4 на диаграмме плавкости. Данная точка называется эвтектической. Расплав, находящийся в равновесии с кристаллами обоих компонентов, называется *эвтектической смесью* или *эвтектикой*, а температура кристаллизации жидкой эвтектики – *эвтектической точкой*.

Кривая охлаждения 3 повторяют процесс, описанный для кривой 2, с той лишь разницей, что исходный состав расплава 60% Cd + 40% Vi и начало кристаллизации Cd отвечает точке 3 на диаграмме плавкости. Аналогично возникает точка 5 на диаграмме состояния при охлаждении жидкого расплава 20% Cd + 80% Vi, а при кристаллизации происходит выпадение кристаллов Vi (кривая охлаждения 5). Кривой охлаждения 4 соответствует кристаллизация эвтектической смеси.

В расплаве число степеней свободы $f = K - \varphi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$, т.е. система остается однофазной при произвольном изменении T и состава.

На линиях 1 – 4 и 4 – 6 (рис. 9, правая часть), отвечающих равновесию бинарного расплава и кристаллов Cd или Vi, число степеней свободы равно: $f = K - \varphi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Это значит, что для сохранения двух фаз можно менять либо T , либо состав. В эвтектической точке 4 в равновесии находятся 3 фазы: расплав, кристаллы Vi и кристаллы Cd. Система инвариантна, так как $f = K - \varphi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$

Многие водные растворы солей представляют собой подобные двухкомпонентные системы. На рис. 10 показана диаграмма состояния двухкомпонентной системы $H_2O - NaCl$. Выше линий bc и cdf существует раствор NaCl в воде. Область, охваченная кривыми abc , представляет собой гетерогенную смесь раствора соли с плавающими в нем кристаллами льда. Область, охваченная кривыми cdf , – гетерогенная смесь кристаллов NaCl в растворе. Поле ниже линии acg – кристаллы льда и соли.

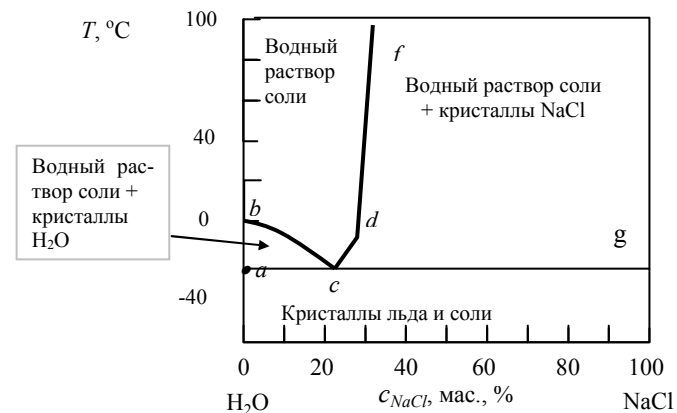


Рис. 10. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы $H_2O - NaCl$:

Краткий итог темы

1. Каждая фаза является гомогенной (однородной) системой. Если существует несколько фаз, находящихся в термодинамическом равновесии, система становится гетерогенной (неоднородной). Внешним признаком гетерогенной системы является наличие поверхности раздела фаз. Под фазой подразумевается гомогенная часть равновесной гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех ее частях.

2. В зависимости от числа фаз (ϕ), которые находятся в термодинамическом равновесии, и числа компонентов (K) гетерогенной системы, число степеней свободы (f), т.е. число переменных, которое можно изменять, не изменяя число фаз, вычисляется в соответствии с правилом фаз Гиббса по уравнению:

$$f = K - \phi + 2,$$

если переменными являются давление p и температура T , или по уравнению:

$$f = K - \phi + 1$$

если переменными являются p, c_1, c_2 или T, c_1, c_2 .

3. Для любой однокомпонентной системы ($K=1$) максимальное число фаз – три: твердая, жидкая и газообразная. В этих системах фазы обладают одинаковыми химическими свойствами, но различаются физическими свойствами.

4. Фазовая диаграмма позволяет представить в графической форме фазовые равновесия для однокомпонентных систем: твердое тело \rightleftharpoons жидкость, жидкость \rightleftharpoons пар, твердое тело \rightleftharpoons пар, как функцию температуры и давления. Она базируется на приложении правила фаз.

5. Зависимость давления пара от температуры описывается уравнением Клаузиуса – Клапейрона.

$$p = A e^{-\Delta H/RT},$$

где p – равновесное давление пара над жидким или твердым индивидуальным соединением; A – постоянный множитель, зависящий от природы соединения; T – температура, отвечающая состоянию равновесия; ΔH – энтальпия фазового перехода ($\Delta H_{\text{исп.}}$ или $\Delta H_{\text{возг.}}$).

Термины для запоминания

Компонент – вещество, входящее в состав системы, которое может быть выделено и способно существовать вне ее в качестве индивидуального соединения.

Фаза – гомогенная часть равновесной гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех ее частях.

Фазовая диаграмма для однокомпонентной системы представляет графическую форму фазового равновесия твердое тело – жидкость – пар.

Фазовые равновесия – сосуществование термодинамически равновесных фаз, образующих гетерогенную систему.

Число степеней свободы (f) указывает количество переменных, изменение которых не приведет к изменению числа фаз системы.

Эвтектической смесью или жидкой эвтектикой называются расплавы, находящиеся в равновесии с кристаллами обоих компонентов, а температура ее кристаллизации – эвтектической точкой.

Вопросы для проверки знаний

1. Какое максимально возможное число фаз существует в однокомпонентной системе?
2. Чему равно число степеней свободы (f) для однокомпонентной трехфазной системы?
3. Сколько компонентов входит в состав водного раствора, содержащего ионы Ca^{2+} и Cl^- ?
4. Различается ли внутренняя энергия единицы массы жидкости и пара в равновесной системе жидкость – пар при $p, T = \text{const}$?
5. Один моль жидкой воды превращается в пар при воздействии внешнего источника энергии (нагревателя). Какая энергия (кинетическая или потенциальная) возрастает при фазовом превращении?
6. Почему в зимнее время года при понижении температуры на ветвях деревьев и проводах электропередачи появляется иней (кристаллы льда)?

7. Высохнет ли белье, вывешенное на воздухе при 30-градусном морозе?
8. Почему на поверхности соленой морской воды Северного Ледовитого океана формируется пресный лед?
9. Почему в зимнее время года лед на дорогах плавится, если его посыпать солью?
10. Какую опасность представляет неконтролируемое нагревание воды в паровом котле?
11. Какие виды топлива используются на тепловых электростанциях?

Упражнения

1. Рассчитайте, какой объем займет лед в открытой 200-литровой бочке, заполненной водой и оставленной на морозе, если известно, что удельные объемы льда и жидкой воды соответственно равны $1.091 \text{ см}^3/\text{г}$ и $1.000 \text{ см}^3/\text{г}$? Что произойдет с бочкой?
2. Воспользуйтесь диаграммой состояния двухкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ и объясните последовательность изменения фазового состава системы при охлаждении раствора от $100 \text{ }^\circ\text{C}$ до $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ при концентрации соли а) 5%; б) 25%.
3. Какие аргументы следует привести для доказательства того, что на северном полюсе не выпадают кристаллы солей из морской воды?
4. Объясните, какую роль играют фазовые превращения при обморожении щек и гибели клеток кожи.
5. В высоких северных и южных широтах с холодными зимами трубы водопроводов зарывают в грунт на глубину до 2 метров. Объясните причины такого инженерного решения.

ТЕМА 2 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Практически всё, с чем сталкивается человек в повседневной жизни, представляет собой дисперсные системы.

Воздух, которым мы дышим, – дисперсная система. В нем распределены невидимые невооруженным глазом твердые и жидкие частички. Порой их так много и они достигают таких размеров, что образуют дым, туман, пыль.

Вода, которую мы пьем, – дисперсная система. В ней содержатся микроскопические твердые частички, например оксида Fe_2O_3 и гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ железа. Они образуются в результате коррозии внутренних стенок труб водопровода растворенным в воде кислородом воздуха.

Наша пища – каши, пюре, супы, молоко, сливочное масло, хлеб, мясо, пирожные и другие продукты питания есть не что иное, как дисперсные системы.

Одежда шьется из шерстяных, льняных, хлопчатобумажных и синтетических тканей. Мы получаем и применяем краски, эмали, клеи, сплавы металлов, древесину, бесчисленное количество силикатных и алюмосиликатных строительных изделий и материалов. Все они – дисперсные системы.

Дисперсной называется гетерогенная система, в которой одна фаза, раздробленная до мелких частиц, распределена в газе, жидкости или твердом теле.

2.1. Классификация дисперсных систем

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию представлена на рис. 11.

Среда, в которой распределены раздробленные частицы, носит название *дисперсионной среды*. Мелкие части-

цы, распределенные в дисперсионной среде, называют *дисперсной фазой*.

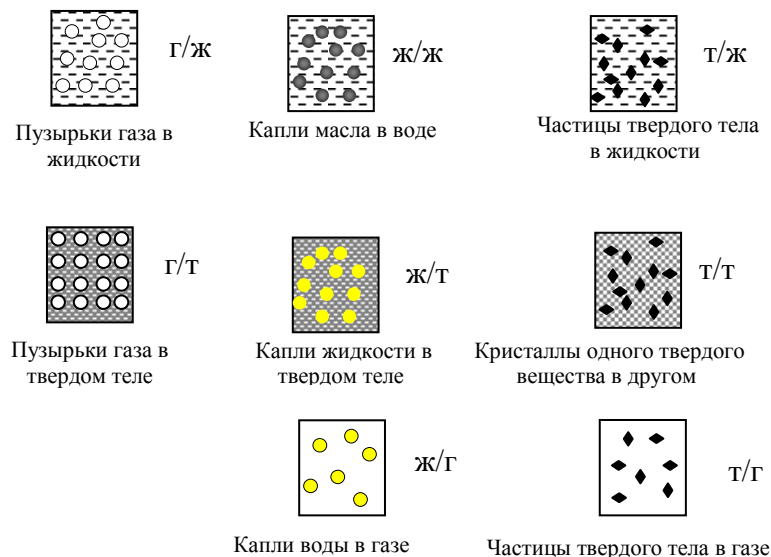


Рис. 11. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы (что) и дисперсионной среды (в чем)

Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы представлена в табл. 1.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы

Тип системы	Размер частиц, м	Представители
Высокодисперсные (коллоидные растворы)	$10^{-9} - 10^{-7}$	микрочастицы Au в воде (гидрозоль)
Среднедисперсные	$10^{-7} - 10^{-5}$	сажа, пудра
Грубодисперсные	$> 10^{-5}$	цемент, туман

Отступление. Жидкая вода состоит из молекул H_2O . Можно определить размер молекулы воды, если представить её сферической частицей радиуса r . Один моль воды содержит $N = 6.02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро) и занимает объем $V_N = 18 \text{ см}^3$. Следовательно, одна молекула занимает объем:

$$V = V_N/N = 18/6.02 \cdot 10^{23} \approx 3.0 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Радиус сферической молекулы r вычисляется по уравнению:

$$V = 4/3 \pi r^3 = 3.0 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

$$r = 0.2 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Фактически радиус молекулы воды еще меньше, если принять во внимание незаполненное пространство между прижатыми друг к другу сферическими молекулами. Для образования в жидкой фазе кристаллов льда требуется не один десяток молекул воды. Таким образом, микрокристаллы воды (твердая фаза) должны иметь размеры порядка нескольких нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

Высокодисперсные системы называют коллоидными растворами или золями.

Золь – высокодисперсная система с жидкой, газообразной или твердой дисперсионной средой и размером частиц дисперсной фазы $10^{-7} - 10^{-9} \text{ м}$, т.е. в 10 – 1000 раз больше, чем размеры атомов, молекул или ионов, если принять во внимание расчет, приведенный выше.

Золи с жидкой дисперсионной средой, например водной, называются *гидрозолями*. Частички золота (Au) в водном золе настолько малы, что участвуют в броуновском движении и практически не оседают на дно сосуда, образуя гидрозоль.

Если дисперсионной средой является газ, например воздух, дисперсная система называется *аэрозолем*. В помещении всегда присутствуют микрочастицы пыли (аэрозоль).

Отступление. Источником аэрозолей, опасных для человека, являются выхлопные газы автомобильного транспорта. Высокие концентрации твердых (сажи) и жидких частиц (органических веществ неполного сгорания дизельного топлива и бензина) в городском воздухе

опасны тем, что в них содержатся такие канцерогены, как бенз(а)пирен. Это вещество является причиной раковых заболеваний.

Если выхлопные газы автомобилей еще как-то рассеиваются в атмосфере, то «выхлопные газы» сигареты или папиросы подведены прямо к легким курящего человека. Табачный дым – это дисперсная система Т/Г, содержащая обуглившиеся продукты сгорания табака. В них содержатся канцерогены и соединения кадмия, поражающие легкие, почки и надпочечники. Известно, что основным источником заболевания раком легких является курение. Легкие курильщика со временем становятся серыми вместо розовых, так как невозможно удалить твердые черные отложения табачного дыма из легких. Не случайно в США и европейских странах в общественных местах курение запрещено.

К золям с твердой дисперсионной средой относятся рубиновые стекла. В рубиновом стекле микрочастицы золота в ничтожных количествах (0.01 мас. %) распределены по всему объему предварительно расплавленного стекла.

Системы средней и грубой дисперсности отличаются от высокодисперсных систем более крупными частицами дисперсной фазы (табл. 1). К ним относятся эмульсии (Ж/Ж), суспензии и пасты (Т/Ж), пены (Г/Ж), сыпучие порошки (Т/Г) и твердые пены (Г/Т).

Эмульсии (Ж/Ж) – это грубодисперсные системы с жидкой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Наибольшее практическое применение имеют системы, в которых одной из фаз является вода (В), а другой – нерастворимая или плохо растворимая в воде органическая жидкость, которую условно называют маслом (М). Прямые эмульсии – это капли масла в воде (М/В), например молоко, а обратные эмульсии – капли воды в масле (В/М), например сливочное масло (рис. 12). Среди искусственных эмульсий назовем маргарин, лекарственные и косметические мази и кремы.

Суспензии (Т/Ж) – грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. К таким системам относятся масляные краски (рис. 13, а),

эмали, цветные лаки. Обычно они готовятся на растительных или синтетических маслах (дисперсионная среда), дисперсной фазой является твердый краситель.

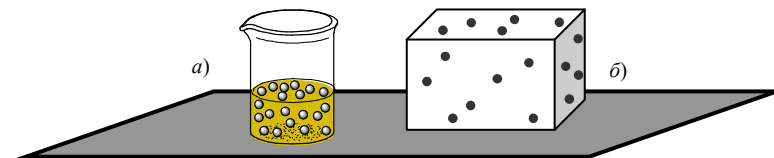


Рис. 12. Примеры: а) прямой (М/В) и б) обратной эмульсии (В/М)

Например, белую краску (титановые белила) готовят на основе оксида титана $TiO_2(т)$. В желтых и желто-бурых красках используются глинистые охры, содержащие $Fe_2O_3(т)$, в синих – азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2(т)$.

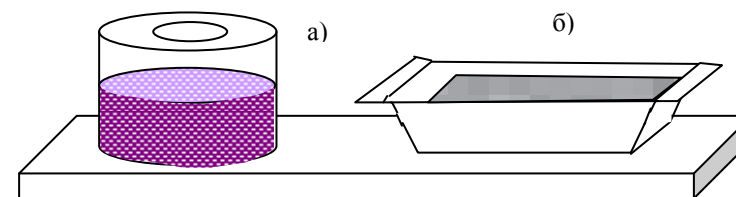


Рис. 13. Суспензии: а) краска; б) цементный раствор

К суспензиям относятся также свежеприготовленные цементные (рис. 13, б) и известковые «растворы». В строительстве принято суспензии называть растворами. Если цементный раствор хранить длительное время, то частички цемента оседают, и сверху появляется слой воды. Поэтому цементный раствор перевозят в специальных цементовозах, где он непрерывно перемешивается для стабилизации суспензии.

Пасты (Т/Ж) – концентрированные суспензии, например зубная паста содержит воду, твердые частички ме-

ла (CaCO_3), и другие добавки, включая поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Пена – грубодисперсная система с газовой дисперсной фазой и жидкой (Г/Ж) или твердой (Г/Т) дисперсионной средой (рис. 14).

Мыльная пена – это дисперсная система, где воздух является дисперсной фазой, а вода – дисперсионной средой. Пены с жидкой дисперсионной средой, как правило, неустойчивы, а с твердой дисперсионной средой могут существовать длительное время (пористая резина, пенополиуретан и др.).

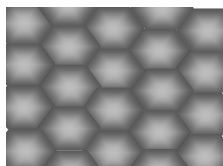


Рис. 14. Пена, образующаяся при работе пенного огнетушителя

Раздробленность приводит к резкому увеличению поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Для оценки межфазовой границы используют понятие *удельной поверхности* $S_{уд}$ – *поверхности раздела фаз* S , *отнесенной к единице массы дисперсной фазы или ее объема*:

$$S_{уд} = \frac{S \text{ м}^2}{m \text{ кг}} \text{ или } S_{уд} = \frac{S \text{ м}^2}{V \text{ м}^3}$$

На рис. 15 показано, как измельчение твердого тела (раздробленность) приводит к резкому увеличению поверхности дисперсной фазы. Удельная поверхность левого большого куба объемом 1 м^3 и ребром грани в 1 м составляет:

$$S_{уд} = 6 \text{ м}^2 / 1 \text{ м}^3 = 6 \text{ м}^{-1}$$

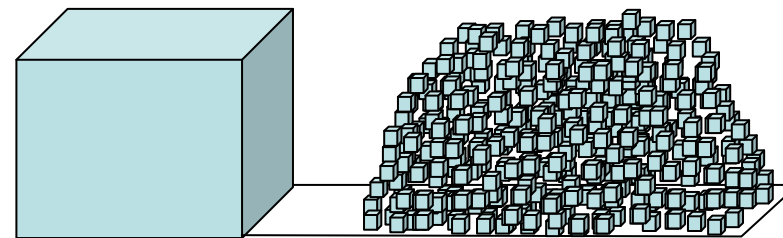


Рис. 15. Демонстрация того факта, как измельчение твердого тела приводит к увеличению поверхности раздела между фазами

Дробление куба на кубики с ребром грани $l = 0.01 \text{ м}$ приводит к тому, что удельная поверхность раздробленных частиц (дисперсной фазы) увеличивается в 600 раз:

$$S_{уд} = 6 (0.01)^2 / (0.01)^3 = 600 \text{ м}^{-1}$$

2.2. Поверхностное натяжение

Представим мысленно процесс падения кристаллического кубика льда с некоторой высоты (рис. 16). Если по мере падения лед плавится – происходит самопроизвольное изменение геометрической конфигурации тела. Лед превращается в каплю воды, имеющую форму шара. Объем льда и жидкой воды при фазовом переходе практически не меняется.

Известно, что из всех геометрических фигур наименьшую площадь имеет шар. Самопроизвольное изменение формы тела связано со стремлением системы перейти из неустойчивого в устойчивое состояние посредством сокращения площади поверхности.

Существенно ли изменяется площадь поверхности при превращении кубика льда в каплю жидкости? Представим, что ребро кубика a равно 1 см . Объем и поверхность такой фигуры соответственно равны 1 см^3 и 6 см^2 . При превращении кубика льда в каплю жидкости объем не меняется, а площадь поверхности изменилась:

$$V_{\text{шар}} = V_{\text{куб}} = 4\pi r^3/3 = 1 \text{ см}^3,$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot 3.14}} = 0.62 \text{ см},$$

$$S_{\text{шар}} = 4\pi r^2 \text{ или } S_{\text{шар}} = 4 \cdot 3.14 \cdot (0.62)^2 = 4.83 \text{ см}^2$$

Произошло самопроизвольное сокращение поверхности тела с 6 см^2 (лед в форме куба) до 4.83 см^2 (капля воды). Причиной самопроизвольного сокращения поверхности является поверхностное натяжение.

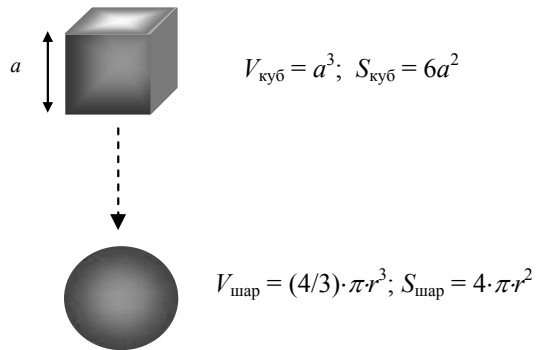


Рис. 16. Изменение геометрических параметров тела при самопроизвольном превращении кристалла льда (куб) в каплю воды (шар)

В глубине жидкости силы, действующие на молекулу со стороны окружения, взаимно компенсированы (рис. 17). Слой молекул, расположенный на границе раздела фаз (в данном случае на границе жидкость – газ) отличается особыми свойствами. Равнодействующая межмолекулярных сил притяжения каждой молекулы поверхностного слоя направлена вниз перпендикулярно поверхности жидкости. Для всех молекул поверхностного слоя нереализованная способность к взаимодействию со стороны газовой фазы количественно оценивается как энергия поверхностного слоя.

В самопроизвольном процессе термодинамическая система стремится перейти в устойчивое состояние. Критерием самопроизвольного процесса является уменьшение функции Гиббса при $p, T = \text{const}$:

$$dG = \sigma ds < 0,$$

где σ – поверхностное натяжение; ds – изменение поверхности раздела фаз.

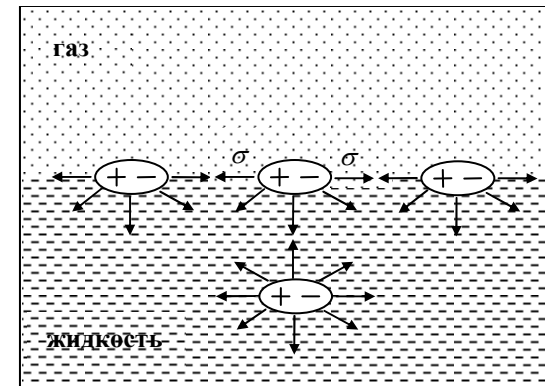


Рис. 17. Схема образования избыточной энергии межмолекулярного взаимодействия на поверхности раздела фаз (поверхностного натяжения)

Увеличение площади поверхности твердого или жидкого тела, т.е. дробление вещества на мелкие части, предполагает энергетические затраты на преодоление поверхностного натяжения. И наоборот, раздробленные тела стремятся сократить свою поверхность под действием энергии поверхностного натяжения. Отсюда следует, что *поверхностное натяжение* σ – это энергия, затрачиваемая на изменение единицы поверхностной площади жидкого или твердого тела

$$\sigma = \left(\frac{dG}{ds} \right)_{p,T} \text{ Дж/см}^2$$

Поверхностное натяжение численно равно работе, которую необходимо совершить для изменения поверхности раздела фаз.

2.3. Процессы на границе раздела фаз

Любые раздробленные жидкие или твердые тела стремятся сократить свою поверхность под действием энергии поверхностного натяжения. Шарообразные частицы по сравнению с частицами другой формы обладают минимальной для данной массы вещества поверхностью и, следовательно, минимальной поверхностной энергией. Такую форму приобретают раздробленные до мелких частиц любые жидкости, например капли воды или капельки ртути (шары), мыльные пузыри (сферы). При контакте мелких капель происходит их слияние, так как система стремится к устойчивому состоянию (уменьшению функции Гиббса), сопровождающемуся уменьшением площади поверхности.

На рис. 18 представлены семь шарообразных ртутных капель радиусом 0.1 мм, которые в сумме имеют объем $V_1 = 0.03 \text{ мм}^3$. Их общая площадь поверхности составляет $S_1 = 0.88 \text{ мм}^2$.

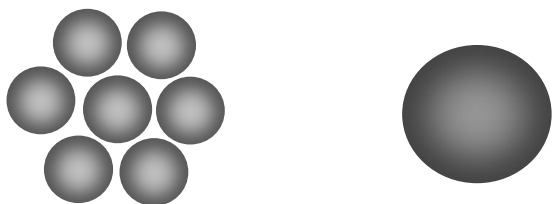


Рис. 18. Самопроизвольное уменьшение поверхности раздела фаз, приводящее к снижению поверхностной энергии

При слиянии капель объем, занимаемый большей каплей, остается прежним, но площадь поверхности сокращается почти вдвое, до $S_2 = 0.46 \text{ мм}^2$.

Адгезия

Адгезия – прилипание конденсированных тел разной природы контактирующими поверхностями.

Адгезия возможна в случае, когда между телами реализуется преимущественно ван-дер-ваальсово взаимодействие или водородные связи. Два тела прилипают при контакте поверхностями в результате уменьшения энергии поверхностного натяжения, присущего самопроизвольным, термодинамически разрешенным процессам.

Тело, которое прилипает, называют *адгезивом*. Тело, к которому прилипает адгезив, называется *субстратом*. Чаще всего субстратами являются разнообразные твердые тела (металлы, пластмассы, керамика, стекло, поверхность древесины и т.д.).

Один из видов адгезии представлен на рис. 19.

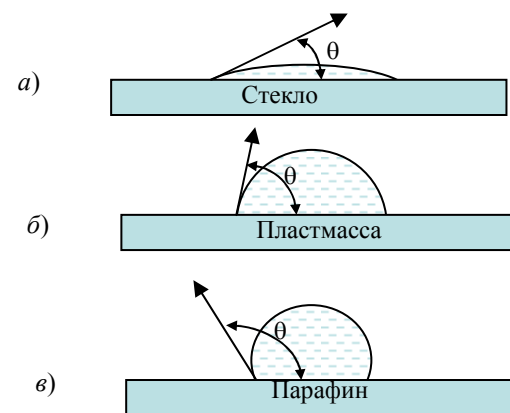


Рис. 19. Примеры различной адгезии: а) стекло – вода; б) стекло – полиэтилен; в) стекло – парафин

Адгезия воды к твердой поверхности уменьшается при переходе от стекла к пластмассе и парафину. Об этом можно судить по краевому углу смачивания θ .

Стекло (аморфное твердое вещество) состоит из неупорядоченных цепочек силикатных тетраэдров с некоторым количеством ионов Na^+ и Ca^{2+} . Полярный характер связей в стекле и молекулах воды обеспечивает эффективное взаимодействие в системе стекло – вода. Вода свободно растекается по поверхности стекла, покрывая его тонким слоем (рис. 19, а).

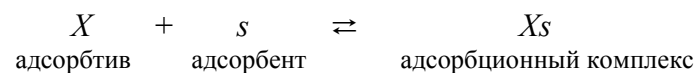
В состав органического полимерного материала, например полиэтилена или смеси высокомолекулярных углеводородов (парафин), входят неполярные молекулы, поэтому адгезия воды к таким поверхностям выражена слабо (рис. 19, б, в).

Лаки, краски, эмали обладают высокими адгезионными свойствами к различным по своей природе твердым материалам таким, как металлы, деревянные поверхности.

Адсорбция

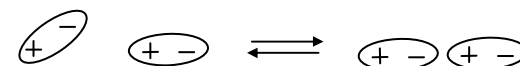
Адсорбция – самопроизвольный процесс концентрирования вещества на границе раздела фаз. *Адсорбентом* является твердое тело или жидкость, на поверхности которого происходит концентрирование вещества. Если адсорбирующееся вещество находится над поверхностью в объеме, оно называется *адсорбтивом*, а если закрепилось на поверхности адсорбента – *адсорбатом*.

Рассмотрим физическую адсорбцию вещества X на твердой поверхности s .

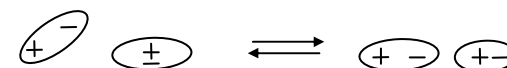


Физическая адсорбция происходит в результате действия сил межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса или водородных связей).

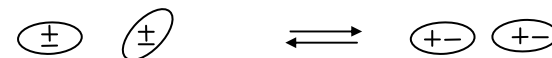
Молекулы, входящие в состав адсорбата и адсорбента, участвуют в ориентационном взаимодействии, если являются диполями:



Возможно индукционное взаимодействие, если молекулы, входящие в состав адсорбата и адсорбента различаются степенью полярности. Например, молекулы адсорбента – диполи, а адсорбат представлен неполярными молекулами. При сближении молекулы адсорбата превращаются в наведенные диполи:



Притяжение между молекулами адсорбента и адсорбата возникает на близких расстояниях, если молекулы, входящие в состав адсорбата и адсорбента не являются диполями. Между ними реализуется дисперсионное взаимодействие (притяжение двух наведенных диполей):



Наряду с концентрированием молекул X (адсорбата) на поверхности адсорбента (адсорбция) происходит и обратный процесс – *десорбция*. При десорбции молекулы, адсорбированные на поверхности, снова переходят в объем (рис. 20).

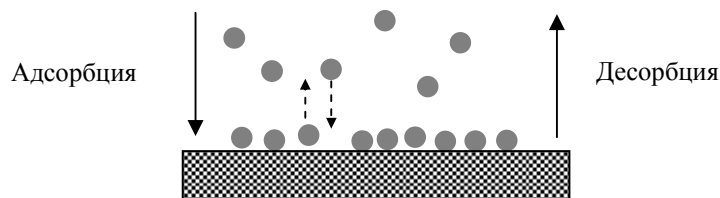


Рис. 20. Модель физической (обратимой) адсорбции и десорбции на границе раздела фаз твердое тело – газ

Адсорбция компонента X на указанных поверхностях раздела фаз описывается фундаментальным уравнением адсорбции Гиббса, выведенным на основании второго закона термодинамики:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T,$$

где Γ – количество адсорбированного вещества [моль/см²]; c – концентрация адсорбтива X [моль/л]; R – газовая постоянная [8.314 Дж/(моль·К)]; σ – поверхностное натяжение [Дж/см²].

Для описания адсорбции вещества X на границе твердое тело – газ часто используется уравнение Ленгмюра:

$$\alpha = \alpha_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где α – количество адсорбированных частиц; α_{∞} – предельное количество адсорбированных частиц, которое может быть достигнуто при $p, T = \text{const}$; K – константа адсорбционного равновесия; c – концентрация адсорбтива

Отступление. Вывод уравнения Ленгмюра опирается на следующие положения:

- 1) адсорбция происходит не на всей поверхности твердого тела, а на определенных участках – адсорбционных центрах;
- 2) адсорбционный центр удерживает только одну молекулу (мономолекулярная адсорбция);

3) адсорбция и десорбция свидетельствуют о динамическом процессе. При достижении состояния равновесия скорость адсорбции $v_{\text{адс}}$ равна скорости десорбции $v_{\text{дес}}$.

Пусть число адсорбционных центров на поверхности твердого адсорбента равно α_{∞} . Из них α – занято адсорбентом. Тогда число свободных адсорбционных центров равно $(\alpha_{\infty} - \alpha)$. В соответствии с законом действующих масс:

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot c (\alpha_{\infty} - \alpha),$$

$$v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \cdot \alpha.$$

В состоянии динамического равновесия $v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}$ или

$$k_{\text{адс}} \cdot c (\alpha_{\infty} - \alpha) = k_{\text{дес}} \cdot \alpha.$$

Получаем уравнение Ленгмюра:

$$\alpha = \alpha_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \text{ где } K = k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}}.$$

Динамическое равновесие устанавливается, когда поверхность адсорбента заполнена до насыщения. Дальнейшее увеличение концентрации адсорбируемого вещества в газовой смеси не изменит концентрацию молекул адсорбата на единице поверхности адсорбента (рис. 21).

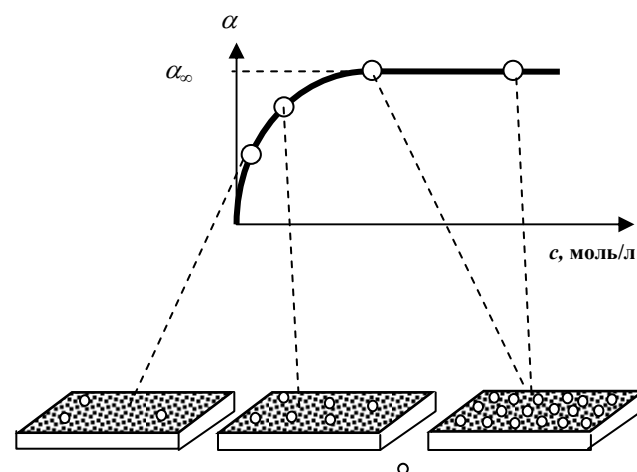


Рис. 21. Изотерма ($T = \text{const}$) мономолекулярной адсорбции на твердом адсорбенте

При химической адсорбции (*хемосорбции*) молекулы адсорбата реагируют с поверхностным слоем адсорбента. Образуется химическое соединение, закрепленное на поверхности адсорбента, поэтому хемосорбцию следует рассматривать как необратимую химическую реакцию на поверхности раздела фаз.

Отступление. Адсорбция относится к одному из важнейших и широко распространенных поверхностных явлений, используемых в промышленности.

Очистка атмосферного воздуха основана на адсорбции паров, газов и фильтрации частиц аэрозоля в системе твердое тело – газ. Такую функцию выполняет фильтрующий противогаз (рис. 22).

В противогазной коробке находятся две основные части, обеспечивающие очистку вдыхаемого воздуха: противоаэрозольный фильтр и адсорбент. Противоаэрозольный фильтр изготовлен на основе волокон целлюлозы, синтетических материалов и других компонентов, способных задерживать частицы аэрозоля за счет адгезии. Функцию адсорбента выполняет активированный уголь с каталитическими и хемосорбционными добавками (оксидами металлов), необратимо связывающими вредные вещества.

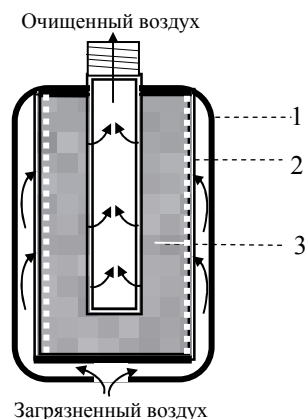


Рис. 22. Коробка противогаса (1) и её основные фильтрующие части: 2 – противоаэрозольный фильтр; 3 – адсорбент

На поверхности активированного угля хорошо адсорбируются газы, имеющие относительно высокие температуры кипения. К таким газам относится, например Cl_2 ($T_{\text{кип.}} = -33.5\text{ }^\circ\text{C}$). Не адсорбируются газы, имеющие низкие по сравнению, например, с хлором температуры кипения, например азот N_2 ($T_{\text{кип.}} = -196\text{ }^\circ\text{C}$) и кислород O_2 ($T_{\text{кип.}} = -183\text{ }^\circ\text{C}$) воздуха, которые беспрепятственно проходят через коробку противогаса. Если в зоне пожара накапливается много оксида углерода (II) CO ($T_{\text{кип.}} = -190\text{ }^\circ\text{C}$), приходится использовать специальный противогаз, адсорбенты которого необратимо связывают CO , за счет хемосорбции.

Активированный уголь используется в пищевой промышленности в качестве адсорбента для очистки сахарного сиропа от красящих веществ и очистки растительного масла от примесей жирных кислот.

2.4. Поверхностно-активные вещества

Химические соединения, адсорбция которых на границе раздела фаз приводит к изменению поверхностного натяжения, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Поверхностная активность таких соединений объясняется строением молекул (рис. 23).

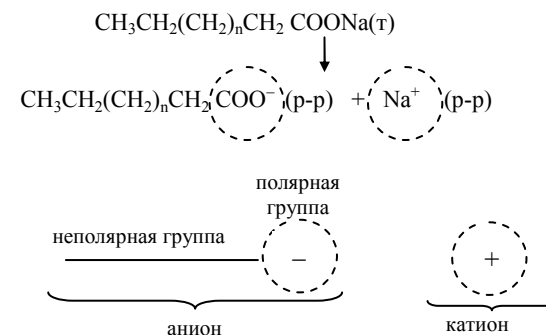


Рис. 23. Модель молекулы соли жирной кислоты (мыло) и диссоциация соли в воде

Соли таких органических кислот, как стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$, олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$ содержат длинную неполярную углеводородную цепь и небольшую по размеру полярную группу $-COONa$

В жидкой среде молекулы поверхностно-активного вещества «обманывают» полярные молекулы воды, разворачиваясь к ним полярными группами (рис. 24, а). Формируются сферические молекулярные образования – мицеллы. Неполярные группы входят внутрь органического ядра мицеллы.

Мицеллы – высокодисперсные частицы, сформированные в жидкой дисперсионной среде из молекул поверхностно-активного вещества. Мицеллы не слипаются, т.к. имеют одинаковый по знаку заряд.

Молекулы воды вытесняют некоторую часть ПАВ на границу, разделяющую фазы вода – воздух (рис. 24, б).

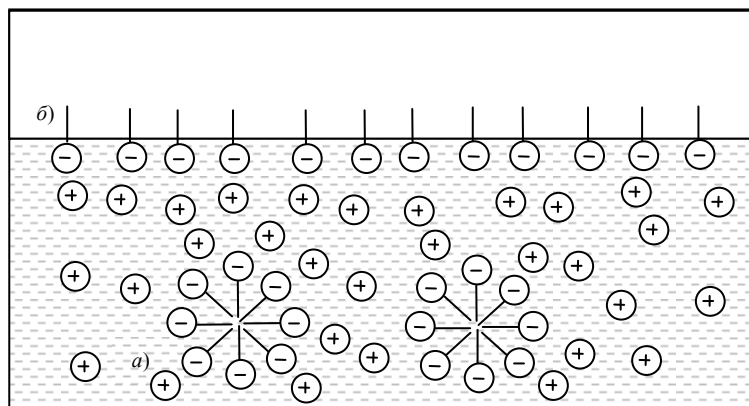


Рис. 24. Адсорбция поверхностно-активного вещества на границе вода – воздух и образование мицеллярного раствора

Полярные группы анионов жирных кислот остаются в водной среде, неполярные – в газовой фазе. Так концен-

трируется молекулярный слой адсорбированных молекул ПАВ на границе раздела фаз

Концентрация ПАВ на поверхности раздела фаз вода – воздух уменьшает поверхностное натяжение до низких значений, характерных для углеводов.

Свойство ПАВ концентрироваться на границе раздела фаз масло – вода используется при очистке поверхностей от масляных пятен (рис. 25).

Молекулы мыла концентрируются на поверхности раздела фаз вода – масло (рис. 25, а), причем неполярные концы ПАВ обращены в сторону жирного пятна.

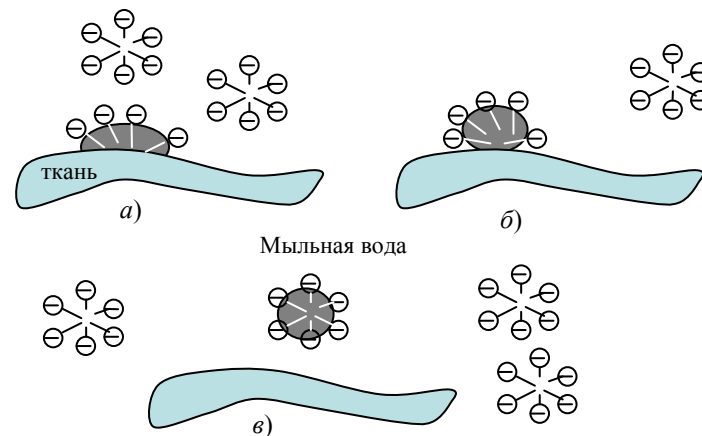


Рис. 25. Модель очистки ткани от жирных пятен (стирка)

По мере интенсивного движения ткани в стиральной машине или при ручной стирке пятно окружается со всех сторон молекулами ПАВ (рис. 25, б) и уходит с поверхности ткани в мыльный раствор (рис. 25, в). Без ПАВ жирное пятно осталось бы на поверхности ткани, так как органические вещества не растворимы или плохо растворимы в воде.

Кроме мыла существуют разнообразные ПАВ, например производные алкилсульфоокислот $\text{CH}_3(\text{CH})_n\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, алкилбензолсульфоокислот $\text{CH}_3(\text{CH})_n\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ и другие поверхностно-активные вещества, широко используемые в быту и промышленных процессах.

Отступление. Примерно половина производимых промышленностью поверхностно-активных веществ используется для получения моющих (*мыла*) и чистящих средств.

Мыло может быть твердым $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COONa}$ (т) и жидким $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOK}$ (ж). В шампунях используются алкилсульфоокислоты $\text{CH}_3(\text{CH})_n\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, содержащие 12 – 14 углеродных атомов в углеводородной цепи.

В стиральных порошках используются алкилбензолсульфоокислоты в композиции с солями угольной (NaHCO_3 , Na_2CO_3) и серной кислот (Na_2SO_4), ароматизаторами, флокулянтами. Последние представляют собой полимерные соединения, которые при растворении в воде образуют рыхлые хлопья. Они захватывают частицы грязи в составе мицелл и не дают им осесть на поверхности отстиранных тканей.

При вращательном бурении газовых и нефтяных скважин используются буровые насосы, предназначенные для прокачивания воды и глинистых растворов, обеспечивающих циркуляцию промывочной жидкости в скважине. Для регулирования агрегативной устойчивости глинистых растворов, поступающих в скважину, применяют добавки высокомолекулярных ПАВ – водорастворимых эфиров целлюлозы, а также кальциевых солей природных и жирных синтетических кислот и алкилароматических сульфонов.

В эмульсионной полимеризации (получение полистирола и других виниловых полимеров) используются добавки солей синтетических жирных кислот $\text{CH}_3(\text{CH})_n\text{CH}_2\text{COONa}$ и алкилсульфонатов $\text{CH}_3(\text{CH})_n\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.

При механической обработке металлов и повышении скорости резания, строгания, фрезерования также используются ПАВ, главным образом водные растворы мыла.

2.5. Наночастицы

Среди дисперсных систем особое внимание в настоящее время сосредоточено на частицах твердой фазы, имеющих наноразмеры 1 – 10 нм (1 нанометр = 10^{-9} м).

Наночастицы, диаметр которых меньше 10 нм, приближаются к размерам отдельных атомов и молекул. Квантово-механические расчеты, выполненные Дж. Уэбером и Д. Кромером, показывают, что орбитальные радиусы атомов лежат в пределах от 0.029 нм (радиус атома гелия) до 0.245 нм (радиус атома цезия).

Доля атомов на поверхности наночастицы сопоставима с количеством атомов в объеме. Не все химические связи реализуются в атомах, расположенных на поверхности наночастицы. В связи с этим атомы поверхностного слоя становятся активными реагентами и взаимодействуют практически с любыми химическими соединениями.

Высокая реакционная способность и уникальные физические свойства отличают наночастицы от макрочастиц. Например, резко изменяется температура плавления нанокристаллов (размером 5 – 10 нм) по сравнению с макрокристаллом.

Существуют разнообразные способы получения наночастиц. Например, один из них основан на испарении материала (металла, неметалла) при низком давлении в среде инертного газа с помощью лазерного, электронно-лучевого и др. источника энергии. При высокой температуре вещество испаряется. Образовавшийся пар конденсируется в виде наночастиц на охлаждаемой поверхности. Требуется принимать меры к тому, чтобы избежать слипания наночастиц в силу их высокой реакционной способности.

На основе наночастиц созданы и создаются материалы, обладающие уникальными электрофизическими, механическими, оптическими свойствами. Практические результаты налицо. В США уже производятся «пассивные наноструктуры» – нанопорошки, которые добавляются в полимеры, керамику, металлы, покрытия, лекарства, косметику, пищу и прочие товары народного потребления

(всего несколько сот видов товаров). Например, производятся непахнущие синтетические носки с частицами наносеребра (серебро – антисептик), непромокаемые брюки и плащи. Для автомобильных стартеров удалось изготовить пластмассу, которая проводит электрический ток лучше, чем медь.

Сегодня 60% американских автомобилей оснащены бензопроводами, содержащими углеродные нанотрубки. За счет высокой электропроводности они нейтрализуют статические заряды, которые могут породить искру, особенно опасную, если топливо просочится через нейлоновый материал бензопровода. В автомобилях «Рено Клио», «Меган» нанотрубками наполнены пластиковые крылья.

Краткий итог темы

1. Гетерогенные смеси веществ образуют *дисперсные системы*, состоящие из двух или более фаз с развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную *дисперсионную среду*, в которой распределена *дисперсная фаза* в виде мелких частиц.

2. Высокодисперсные системы (золи) и системы средней и грубой дисперсности отличаются размером частиц дисперсной фазы и величиной поверхностной энергии.

3. Повышенная поверхностная энергия дисперсных систем приводит к проявлению поверхностных явлений. Любое раздробленное жидкое или твердое тело стремится сократить свою поверхность под действием *поверхностного натяжения* – энергии, затрачиваемой на изменение единицы поверхностной площади жидкого или твердого тела. Процесс слияния капель и слипания твердых частиц является самопроизвольным, так как дисперсная система стремится перейти в устойчивое состояние, сопровождающееся уменьшением функции Гиббса ($dG < 0$)

4. Повышенная поверхностная энергия приводит к появлению адгезии (прилипанию). Между молекулами (атомами, ионами), расположенными на двух соприкасающихся поверхностях твердое тело – твердое тело или твердое тело – жидкость, силы электромагнитного притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) удерживают соприкасающиеся поверхности.

5. Концентрирование вещества на границе раздела фаз (адсорбция) твердое тело – жидкость, твердое тело – газ, жидкость – газ обусловлено физическим или химическим взаимодействием молекул адсорбата с молекулами адсорбента, расположенными на поверхности.

6. На границе поверхности раздела фаз масло – вода и вода – газ происходит концентрирование поверхностно-активных веществ (ПАВ) из водного раствора. Поверхностно-активные вещества имеют особое строение молекул. Они содержат длинные неполярные углеводородные радикалы, соединенные с небольшими по размеру полярными группами. ПАВ понижают поверхностное натяжение, стабилизируют дисперсные системы. Они широко используются в быту (стирка), косметике, медицине, бурении нефтяных и газовых скважин и других сферах практической деятельности человека.

Термины для запоминания

Адгезия, или прилипание, относится к процессу притяжения (электромагнитного взаимодействия) между молекулами (атомами, ионами), расположенными на двух соприкасающихся поверхностях твердое тело – твердое тело или твердое тело – жидкость.

Адсорбция – процесс концентрирования вещества на границе раздела фаз.

Адсорбентом называют твердое тело или жидкость, на поверхности которого концентрируются молекулы вещества из газовой или жидкой фазы.

Адсорбат – молекулы вещества на поверхности адсорбента.

Адсорбтив – молекулы вещества в объеме жидкой или газовой фазы.

Дисперсная система – это гетерогенная смесь, в которой одна фаза, раздробленная до мелких частиц, распределена в газе, жидкости или однородном твердом теле.

Дисперсионная среда – однородная фаза, в которой распределены раздробленные частицы.

Дисперсная фаза – это мелкие частицы, распределенные в дисперсионной среде.

Золь – высокодисперсная система с жидкой, газообразной или твердой дисперсионной средой и размером дисперсной фазы 10^{-7} – 10^{-9} м.

Мицеллы – агрегаты из молекул поверхностно-активных веществ, соответствующие в растворе высокодисперсным частицам.

Паста (Г/Ж) – концентрированная суспензия

Пена – грубодисперсная система с газовой дисперсной фазой и жидкой (Г/Ж) или твердой (Г/Т) дисперсионной средой

Поверхностное натяжение (σ) – энергия, затрачиваемая на изменение единицы поверхностной площади жидкого или твердого тела.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – химические соединения, адсорбция которых из жидкой фазы на поверхности раздела фаз приводит к понижению поверхностного натяжения.

Суспензии – грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Удельная поверхность ($S_{уд.}$) – поверхность раздела фаз, отнесенная к единице массы дисперсной фазы или ее объему:

Эмульсии (Ж/Ж) – это грубодисперсные системы с жидкой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой

Вопросы для проверки знаний

1. Что подразумевается под дисперсной системой?
2. Относится ли вода, содержащая бактерии, к дисперсным системам?
3. Различаются ли по агрегатному состоянию и степени раздробленности такие дисперсные системы, как сыр, хлеб, керамзит?
4. Справедливо ли утверждение, что: а) сыпучие порошки относятся к дисперсным системам Г/Т; б) масляные краски – к дисперсным системам Ж/Ж?
5. Можно ли отнести молоко, сметану и сливочное масло к одному типу классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию?
6. В чем причина различного смачивания капельками воды обезжиренного стекла и стекла, покрытого парафином?
7. Какой физико-химический процесс является причиной длительного сохранения аромата духов на шерстяных тканях?
8. От каких веществ респиратор защищает легкие?
9. Какой физико-химический процесс лежит в основе действия противогаса?
10. Какой физико-химический процесс лежит в основе действия ПАВ?
11. К какому типу дисперсных систем относится мыльная вода: а) по агрегатному состоянию; б) по степени раздробленности?

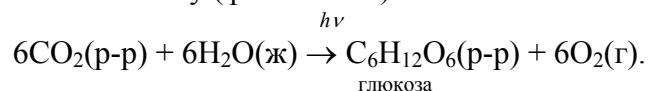
Упражнения

1. Расположите в ряд следующие дисперсные системы по степени возрастания размеров дисперсной фазы: мыльная вода, мыльная пена, титановые белила.
2. Условно примем, что на голове у человека 25000 волос. Средняя длина волоса 20 см. Диаметр цилиндрической формы волоса 0.08 мм. Рассчитайте площадь поверхности волосяного покрова головы, принимая во внимание только боковую поверхность цилиндрических волос.

ТЕМА 3 РАСТВОРЫ

Растворами называют гомогенные системы, состоящие из двух или большего числа компонентов.

Метаболические процессы, протекающие в живых организмах (растениях, животных, микробах), осуществляются при участии водных растворов органических и неорганических соединений и катализаторов. Например, в клетках растений под действием энергии солнечного излучения инициируется цепь последовательных химических реакций, позволяющая превратить водный раствор углекислого газа в глюкозу (фотосинтез):



Человек состоит примерно на 70 мас. % из воды, входящей в состав клеток и внеклеточной жидкости. Водные растворы неорганических ионов и органических соединений в составе клеток, плазмы крови, спинномозговой жидкости и лимфы обеспечивают нормальное функционирование человеческого организма.

В растворах химические реакции идут быстрее, чем в гетерогенной системе, в которой контакт между реагентами ограничен поверхностью раздела фаз (рис. 26, *a*). Молекулярная, ионная и атомная степень раздробленности соединений, составляющих раствор, позволяет вступать им в химические реакции во всем объеме раствора (рис. 26, *б*). Если требуется исключить взаимодействие реагентов, например защитить металл от коррозии, поверхность покрывают лаками, красками, разнообразными полимерными материалами, предотвращая непосредственный контакт металла с кислородом и влагой воздуха.

Наряду с жидкими растворами и газовыми смесями, в промышленности широко используются твердые растворы (рис. 27). Твердые растворы часто обладают более ценными механическими и физическими свойствами по сравнению с чистыми металлами. К твердым растворам относится бронза (Cu – Sn), латунь (Cu – Zn), сплавы серебра с золотом и медью (Au – Ag, Ag – Cu), мельхиор – сплавы меди с никелем (Cu – Ni). Последние обладают высокой коррозионной стойкостью, используются в морском судостроении, для изготовления медицинских инструментов, столовых приборов, посуды, монет, оболочек пуль.

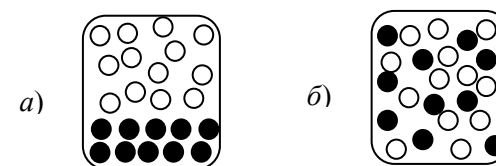


Рис. 26. Модель взаимодействия реагентов: *a*) в гетерогенной системе молекулы реагентов сталкиваются между собой только на поверхности раздела фаз; *б*) в растворе (гомогенной системе) молекулы реагентов находятся в одной фазе, поэтому число столкновений между реагентами увеличилось.

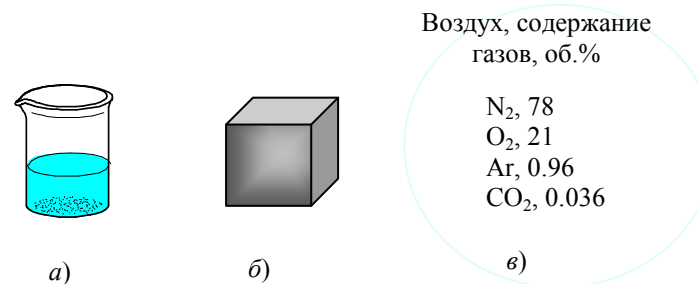


Рис. 27. Различные типы растворов: *a*) жидкий раствор CuSO₄ с молекулярной и ионной степенью раздробленности: H₂O, Cu²⁺, SO₄²⁻; *б*) твердый раствор (сплав металлов Au в Ag), с атомной степенью раздробленности; *в*) газообразный раствор (смесь газов)

Деление раствора на растворитель и растворенное вещество – условный прием. Компонент раствора, присутствующий в большем количестве, принято называть растворителем. Вода всегда является растворителем независимо от количества растворенных веществ: соли, кислоты, щелочи.

Сталь – важнейший материал современной техники представляет собой твердый раствор углерода (~ 2 %) в железе. Для газов используется термин газовая смесь и не акцентируется внимание на том, «что в чем» растворено.

3.1. Способы выражения концентрации раствора

Количественный состав раствора определяется *концентрацией*, т.е. *относительным содержанием компонентов, составляющих систему*. Наиболее употребительными являются следующие концентрации растворов:

Молярность c – отношение количества n моль растворенного вещества, содержащегося в V л раствора:

$$c = n / V, \text{ моль/л.}$$

Молярная доля N (безразмерная величина) – отношение количества n_i моль вещества данного компонента к суммарному количеству моль всех веществ ($\sum n_j$), составляющих раствор:

$$N = \frac{n_i}{\sum n_j}.$$

Массовая доля ω (безразмерная величина) – отношение m_i кг массы данного растворенного вещества к массе раствора ($\sum m_j$) кг. Массовая доля может быть выражена в долях единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m_j},$$

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m_j} \cdot 100\%.$$

Между молярной концентрацией (c), массовой долей растворенного вещества (ω), плотностью раствора (ρ) и молярной массой (M) существуют следующие соотношения:

$$c = \frac{\omega \cdot \rho}{M} 1000,$$

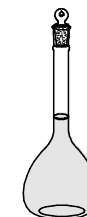
$$\omega = \frac{c \cdot M}{1000 \cdot \rho}.$$

Ниже приведены некоторые примеры вычисления концентрации растворов.

Пример 1. В мерную колбу на 1 литр поместили $m = 34.23$ г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($M = 342.3$ г/моль), растворили в воде и добавили воды до метки, соответствующей объему, равному 1 л. Вычислить молярную концентрацию раствора сахарозы.

Решение

$$c = \frac{n}{V} = \frac{34.23}{342.3 \cdot 1} = 0.1 \text{ моль/л}$$



Пример 2. 34.23 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($M = 342.3$ г/моль), растворили в 180 г воды. Вычислить мольную долю сахарозы и воды в растворе.

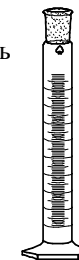
Решение

$$n(\text{сах.}) = m_{\text{сах.}} \text{ г} / M_{\text{сах.}} \text{ г/моль} = 34,23 \text{ г} / 342,2 \text{ г/моль} = 0.1 \text{ моль}$$

$$n(\text{вода}) = m_{\text{вода}} \text{ г} / M_{\text{вода}} \text{ г/моль} = 180 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 10 \text{ моль}$$

$$N_{\text{сах.}} = n_{\text{сах.}} / (n_{\text{сах.}} + n_{\text{вода}}) = 0,1 / (0,1 + 10) = 0.0099$$

$$N_{\text{вода}} = n_{\text{вода}} / (n_{\text{сах.}} + n_{\text{вода}}) = 10 / (0,1 + 10) = 0.9901$$



Следует помнить, что сумма мольных долей всех компонентов раствора равна 1:

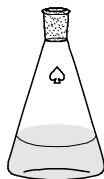
$$N_{\text{сах}} + N_{\text{вода}} = 0,0099 + 0,9901 = 1,0$$

Пример 3. 34,23 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($M = 342,3$ г/моль), растворили в 180 г воды. Вычислить массовую и процентную долю сахарозы и воды в растворе.

Решение

$\omega_{\text{сах}} = m_{\text{сах}} / (m_{\text{сах}} + m_{\text{вода}}) = 34,23 / (34,23 + 180) = 0,16$
или 16% сахарозы в водном растворе.

$\omega_{\text{вода}} = m_{\text{вода}} / (m_{\text{сах}} + m_{\text{вода}}) = 180 / (34,23 + 180) = 0,84$
или 84% воды в водном растворе.



Растворимость

Растворимость (s) определяется количеством вещества, способного раствориться в данном количестве растворителя при постоянной температуре и давлении ($p, T = \text{const}$). Для индивидуального соединения давление и температура являются определяющими факторами, влияющими на растворимость. Существует предел растворимости соединения при $p, T = \text{const}$. Раствор, содержащий наибольшее количество растворенного вещества в данных условиях, называется *насыщенным раствором*.

Используют различные единицы выражения растворимости. Для твердых веществ растворимость s имеет размерность г/100 г растворителя, или г/л растворителя.

Для газов растворимость выражается мл/100 г растворителя, мл/л раствора, или моль/л раствора.

3.2. Термодинамика процесса растворения

Растворение – самопроизвольный процесс. Кристалл сахара или поваренной соли в стакане с водой медленно разрушается, а молекулы (сахароза) или ионы (Na^+ , Cl^-) равномерно распределяются по всему объему жидкости.

Хотя растворение – самопроизвольный процесс, но это не означает, что все вещества растворяются. Одни вещества хорошо растворяются в воде, другие – в органических растворителях, а некоторые соединения не растворяются ни в тех, ни в других.

Объяснение самопроизвольного растворения вещества опирается на положение: процесс растворения термодинамически разрешен, если он сопровождается уменьшением функции Гиббса:

$$\Delta G_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{раств.}} - T\Delta S_{\text{раств.}} < 0 \quad (3.1)$$

Знак и величина $\Delta G_{\text{раств}}$ определяются энтальпийным ($\Delta H_{\text{раств.}}$) и энтропийным ($\Delta S_{\text{раств}}$) факторами.

Растворимость твердых веществ в воде

Растворимость твердых веществ в воде с увеличением температуры, как правило, увеличивается (рис. 28).

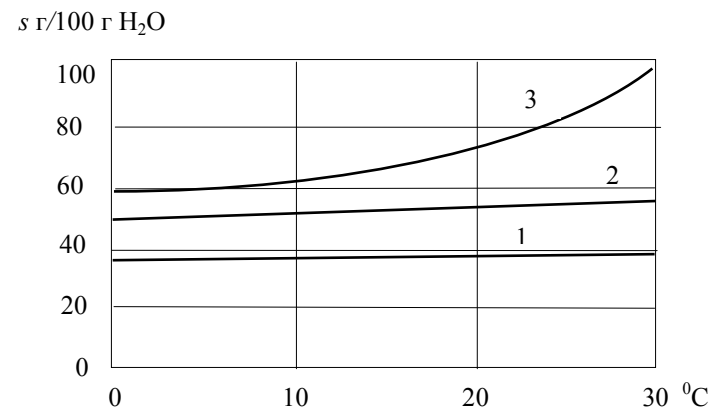


Рис. 28. Зависимость растворимости NaCl (кривая 1), MgCl₂ (2) и CaCl₂ (3) от температуры

Между твердым веществом и его насыщенным раствором устанавливается термодинамическое равновесие:

твердое вещество \rightleftharpoons насыщенный раствор; $\Delta H_{\text{раств.}}$

Знак и величина энтальпии растворения твердого вещества определяется двумя процессами. Энергия в форме теплоты ($Q_{\text{крист.}} = \Delta H_{\text{крист.}} > 0$) затрачивается на разрушение кристаллической решетки и выделяется ($Q_{\text{гидрат.}} = \Delta H_{\text{гидрат.}} < 0$) в результате гидратации ионов или молекул.

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{крист.}} + \Delta H_{\text{гидрат.}}$$

В зависимости от соотношения эффектов гидратации и разрушения кристаллической решетки растворение может быть и экзотермическим, и эндотермическим процессом.

Энтропийный фактор связан, прежде всего, с увеличением беспорядка, вызванного разрушением кристаллической структуры ($\Delta S_{\text{раств.}} > 0$). В конечном счете знак $\Delta G_{\text{раств.}}$ определяется энтальпийным и энтропийным факторами (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Термодинамические параметры растворения твердых веществ в воде ($T = 298.15 \text{ К}$, $p = 101.3 \text{ кПа}$)

Растворяемое вещество	$\Delta H_{\text{раств.}}^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{раств.}}^{\circ}$ Дж/(К·моль)	$\Delta G_{\text{раств.}}^{\circ}$ кДж/моль
NaCl (т)	+3.77	+43.5	-9.2
KCl (т)	+17.2	+74.9	-5.0
KOH (т)	-55.6	+31.5	-65.0
CaCl ₂ (т)	-76.8	+475.0	-218.3

Из уравнения (3.1) следует, что с ростом температуры, как правило, создаются благоприятные условия повышения растворимости твердых веществ.

Растворимость органических жидкостей в воде

Экспериментально установленное правило «подобное растворяется в подобном» свидетельствует о том, что в

полярных средах растворяются полярные вещества, в неполярных – неполярные вещества. Вода – полярная среда, следовательно, неполярные органические соединения должны плохо растворяться в воде. В случае органических соединений, содержащих полярные группы, растворимость возрастает, а некоторые низкомолекулярные органические спирты и кислоты неограниченно смешиваются с водой. Например, такие спирты, как метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, этиленгликоль $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, глицерин $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ растворяются в воде в любых соотношениях. Низкомолекулярные органические кислоты, например уксусная кислота CH_3COOH также неограниченно растворяются в воде. По мере увеличения длины углеводородной цепи в молекуле органической кислоты или спирта растворимость в воде уменьшается.

Неполярные органические соединения такие, как бензол, толуол, смесь органических соединений (бензин, дизельное топливо, мазут) практически не растворяются в воде.

Растворимость газов в воде. Закон Генри

В термодинамически равновесной системе:

газ \rightleftharpoons насыщенный раствор газа в воде; $\Delta H_{\text{раств.}}$, растворимость газов в воде с ростом температуры при постоянном давлении уменьшается.

Растворение газов – экзотермический процесс, так как энергия в форме теплоты выделяется в результате гидратации молекул растворяемого вещества:

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{гидр.}} < 0.$$

Молекулы газа в растворе переходят в более упорядоченное состояние. Энтропия системы уменьшается ($\Delta S_{\text{раств.}} < 0$), так как в жидкости сокращается расстояние между

молекулами, и они в растворе занимают меньший объем, чем в газе.

В действии двух противоположно направленных факторов в уравнении 3.1 преимущество остается за энтальпийным фактором, вклад которого в отрицательное значение функции Гиббса преобладает. Термодинамические параметры, характеризующие растворимость газов в воде, приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Термодинамические параметры растворения газов в воде
($T = 298.15 \text{ К}$, $p = 101.3 \text{ кПа}$)

Растворяемое вещество	$\Delta H^0_{\text{раств.}}$, кДж/моль	$\Delta S^0_{\text{раств.}}$, Дж/(К·моль)	$\Delta G^0_{\text{раств.}}$, кДж/моль
N ₂ (г)	- 10.5	- 26.6	- 2.6
O ₂ (г)	- 12.1	- 26.6	- 4.2

Для кислорода уравнение (3.1) примет вид:

$$\Delta G_{\text{раств.}} = - 12.1 + T \cdot 0.0266. \quad (3.2)$$

Из уравнения (3.2) следует, что повышение температуры раствора уменьшает отрицательное значение функции Гиббса, и, следовательно, растворимость кислорода в воде с ростом температуры будет уменьшаться.

Экспериментальные значения растворимости кислорода согласуются с термодинамическим объяснением влияния температуры на растворимость газов в жидкостях. По мере роста температуры водного раствора растворимость кислорода существенно уменьшается. Аналогичная тенденция уменьшения растворимости газов с ростом температуры раствора наблюдается для азота, углекислого газа (табл. 4) и многих других газов.

При постоянной температуре растворимость газов в воде с ростом давления увеличивается в соответствии с экспериментально установленным *законом Генри*.

$$c = \kappa_{\text{Г}} \cdot p, \quad (3.3)$$

где c – концентрация газа в водном растворе [моль/л]; $\kappa_{\text{Г}}$ – константа Генри [моль л⁻¹·атм⁻¹]; p – парциальное давление газа над раствором [атм].

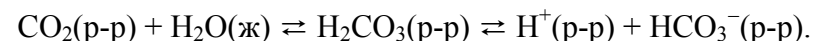
Т а б л и ц а 4

Растворимость газов в воде (мл/100 г Н₂О) при парциальном давлении 1 атм и константе Генри ($\kappa_{\text{Г}}$, моль·л⁻¹·атм⁻¹)

Газ \ T °С	10	25	30	40	$\kappa_{\text{Г}}$ 25 °С
N ₂	1,86	1,43	1,34	1,18	$6.48 \cdot 10^{-4}$
O ₂	3,8	2,83	2,61	2,31	$1.28 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	119,4	75,9	66,5	53,0	$3.38 \cdot 10^{-2}$

Парциальное давление компонента есть доля давления данного компонента в общем давлении газовой смеси. В соответствии с законом Дальтона $p_{\text{общ.}} = \sum p_i$. Если газовая смесь состоит из двух компонентов, то $p_{\text{общ.}} = p_1 + p_2$, где p_1 и p_2 – парциальные давления компонентов 1 и 2 соответственно.

Высокая растворимость CO₂ в воде по сравнению с кислородом и азотом имеет объяснение. Углекислый газ, растворяясь в воде, вступает с ней во взаимодействие с образованием угольной кислоты H₂CO₃. Угольная кислота не существует вне водного раствора в качестве индивидуального соединения, а в растворе диссоциирует. В результате диссоциации угольной кислоты происходит смещение равновесия в сторону химически связанной углекислоты, и растворимость CO₂ в воде увеличивается:



Другие газы (азот, кислород) не участвуют в подобных обратимых реакциях с водой.

Растворенного углекислого газа CO₂ вместе с угольной кислотой H₂CO₃ и ионами HCO₃⁻, CO₃²⁻ в природных

водах (морях, океанах, подземных водах, озерах, реках) в несколько десятков раз больше, чем в атмосфере, в пересчете на свободный углекислый газ.

3.3. Физические свойства растворов. Закон Рауля

Исследования растворов, выполненные французским физиком и химиком Ф. Раулем, позволили установить следующий закон, носящий его имя: *давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально мольной доле растворителя.*

$$p_1 = p_1^0 N_1,$$

где p_1 и p_1^0 – давление пара растворителя над раствором и чистым растворителем; N_1 – мольная доля растворителя в растворе. Линейная зависимость давления пара растворителя над раствором в координатах $p - N_1$ представлена на рис. 29.

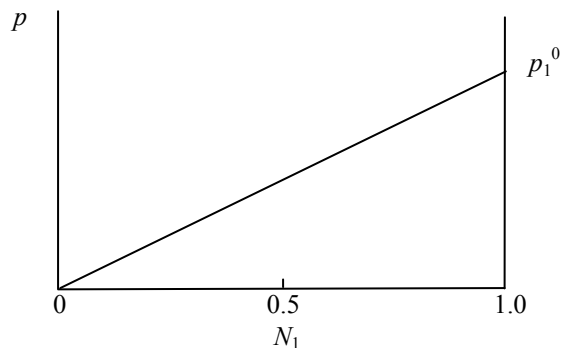


Рис. 29. Зависимость парциального давления пара p_1 растворителя от мольной доли N_1 растворителя в растворе

Закон Рауля выполняется лишь для идеальных растворов. *Идеальный раствор* состоит из компонентов, энергия взаимодействия между которыми одинаковая и не зависит от природы входящих в состав раствора веществ. Следст-

ствием идеальности раствора является характер зависимости между парциальным давлением пара компонента и его концентрацией в растворе. Изменение концентрации компонента в растворе приведет к пропорциональному изменению его парциального давления над раствором, т.е. давление пара растворителя (p_1) над раствором, содержащим нелетучее вещество, линейно изменяется с ростом мольной доли растворителя (рис. 29).

В реальных растворах наблюдаются значительные отклонения от закона Рауля. Например, такие отклонения можно наблюдать для водного раствора тростникового сахара (рис. 30).

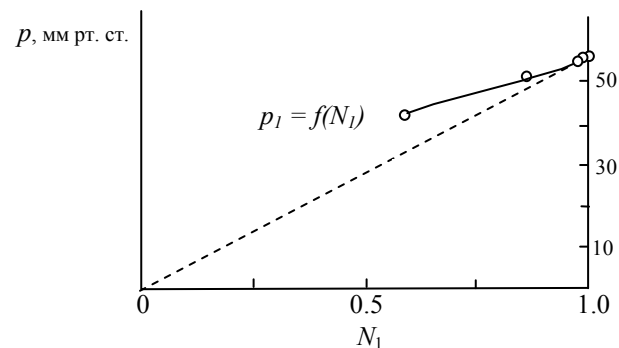


Рис. 30. Зависимость парциального давления водяного пара p_1 над водным раствором сахарозы от мольной доли воды в растворе

Пунктирная прямая на рис. 30 относится к идеальному раствору, подчиняющемуся закону Рауля. Зависимость давления пара от мольной доли растворителя для неидеального раствора (в данном случае раствора тростникового сахара) представлена непрерывной кривой, и показывает отклонение от закона Рауля.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания водных растворов по сравнению с

чистым растворителем является прямым следствием действия закона Рауля.

Температура кипения отвечает такому состоянию системы, когда давление пузырьков пара кипящей жидкости становится равным внешнему (атмосферному) давлению. В открытом стакане температура кипения чистой воды равна $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении $p = 1\text{ атм}$ ($1.013 \cdot 10^5\text{ Па}$). Температура замерзания (кристаллизации) воды при атмосферном давлении равна $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Если в кипящую воду бросить кристаллы сахарозы, то давление пара над водным раствором нелетучего вещества (сахарозы) уменьшится в соответствии с законом Рауля. Следовательно, раствор при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ перестанет кипеть. Потребуется увеличить температуру, чтобы увеличить давление пара воды над раствором и довести раствор до кипения.

На фазовой диаграмме воды (рис. 31) линия OC отражает фазовое равновесие *жидкость* \rightleftharpoons *пар* для чистой воды, а линия FD – для водного раствора нелетучего вещества. В точках C и D давление пара над чистым растворителем и над раствором равно внешнему давлению, равному 1 атм . Чистая вода закипает при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (373.15 К), а температура кипения раствора возрастает на величину $\Delta T_{\text{кип}}$.

Для разбавленных растворов нелетучих веществ повышение температуры кипения прямо пропорционально количеству растворенного нелетучего вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E} \cdot c_m,$$

где \mathcal{E} [$\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$] – эбулиоскопическая постоянная растворителя. Для воды она равна $0,51[\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}]$; c_m [$\text{моль}/\text{кг H}_2\text{O}$] – количество молей растворенного вещества в 1 кг воды.

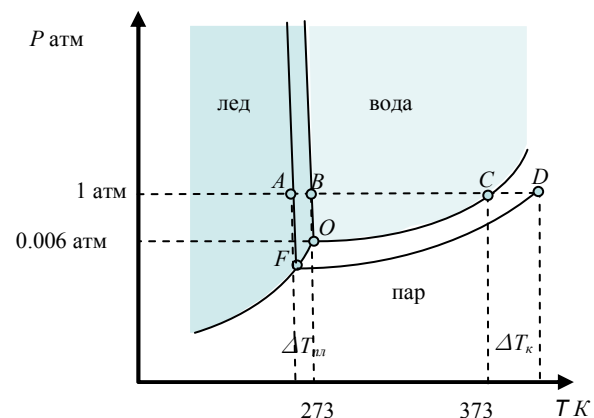


Рис. 31. Фазовая диаграмма воды и водного раствора нелетучего вещества

По аналогии с предыдущим температура замерзания раствора ниже температуры кристаллизации чистого растворителя при постоянном внешнем давлении, равном 1 атм (рис. 31). Точка B на фазовой диаграмме соответствует температуре кристаллизации чистой воды (или плавления льда) при внешнем давлении, равном 1 атм . Точка A соответствует температуре появления кристаллов льда в растворе при 1 атм .

Из диаграммы следует, что появление кристаллов льда в растворе происходит при более низкой температуре, чем в чистой воде на величину $\Delta T_{\text{кр}}$. Для разбавленных растворов нелетучих веществ понижение температуры кристаллизации растворителя прямо пропорционально количеству растворенного нелетучего вещества:

$$\Delta T_{\text{кр}} = K c_m,$$

где K [$\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$] – криоскопическая постоянная растворителя, для воды она равна $1,86$, c_m [$\text{моль}/\text{кг H}_2\text{O}$] – количество молей растворенного вещества в 1 кг воды.

Криоскопия и эбулиоскопия используются для определения молекулярной массы растворенного вещества в предельно разбавленных растворах.

Пример. Для определения молекулярной массы кристаллического порошка, который предположительно должен быть либо сахарозой, либо глюкозой, растворили 0.349 г этого неизвестного соединения в 100 г воды. Понижение температуры кристаллизации раствора составляет $\Delta T_{кр} = 0.036$ К. Определить молекулярную массу соединения.

Решение. $c_m = 0,349 \cdot 1000/100 = 3,49$, $\Delta T_{кр} = Kc_m$;
 $0.036 = 1.86 \cdot 3.49/M$ $M = 1.86 \cdot 3.49/0.036 = 180.3$ г/моль. Молекулярные массы сахарозы и глюкозы соответственно равны 342.31 и 180.17 г/моль. Исследуемый нами порошок – глюкоза.

Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

Осмоз (др.-греч. ὀσμος толчок, давление) есть явление самопроизвольного перехода молекул растворителя из более разбавленного в менее разбавленный раствор. Это явление наблюдается в том случае, когда оба раствора отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой, пропускающей только растворитель (рис. 32).

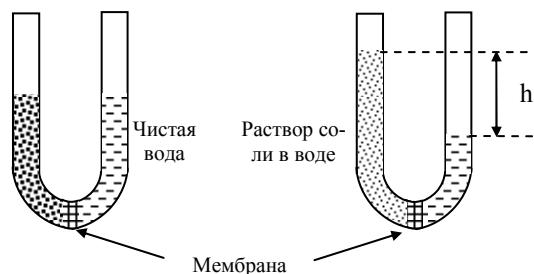


Рис. 32. Схема прибора, демонстрирующего явление осмоса

В левом сосуде (рис. 32) полупроницаемой перегородкой разделены раствор соли в воде и чистая вода. В термодинамически неравновесной системе происходит самопроизвольный процесс выравнивания концентраций путем проникновения молекул воды через полупроницаемую пе-

регородку в концентрированный раствор соли. Препградой такому движению растворителя служит увеличивающееся давление столба жидкости, как показано в правом сосуде на рис. 32. Процесс выравнивания концентраций останавливается при достижении некоторого давления π . Перепад уровней между раствором и чистым растворителем в правом колене отражает осмотическое давление воды π .

К осмотическому давлению применимы законы газового состояния:

$$\pi V = nRT \text{ или } \pi = cRT,$$

где V – объем раствора, n – количество моль растворенного вещества, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Последнее уравнение называется *законом Вант-Гоффа*.

Явление осмоса играет важную роль в жизни растений и живых организмов. У млекопитающих осмотическое давление большинства биологических жидкостей равно осмотическому давлению крови. Осмотическое давление, создаваемое в клетках животных растворами белков, полисахаридов и др., незначительно, но играет важную роль в обмене веществ.

Свойства, зависящие от количества составляющих раствора, а не от природы его частиц, называют *коллигативными свойствами растворов*.

Законы Рауля $p_1 = p_1^0 N_1$; Генри $c = \kappa_r \cdot p$; Вант-Гоффа $\pi = cRT$; а также повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания водного раствора нелетучего вещества $\Delta T_{кип.} = \mathcal{E} \cdot c_m$ и $\Delta T_{кр.} = Kc_m$ отражают проявление растворами коллигативных свойств.

Краткий итог темы

1. Растворы это однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух или большего числа компонентов, имеющих молекулярную, ионную или атомную степень раздробленности.

2. В гомогенных системах (растворах) существуют наиболее благоприятные условия для контакта реагентов (атомов, молекул или ионов) во всем объеме. Если необходимо увеличить скорость процесса, то гомогенные реакции предпочтительнее гетерогенных, так как в гетерогенных системах участие реагентов в реакции ограничено поверхностью раздела фаз.

3. Концентрацию вещества в растворе выражают различными способами.

Отношение количества n моль растворенного вещества, содержащегося в V л раствора, $c = n/V$ моль/л выражает молярность раствора.

Отношение количества n_i моль вещества данного компонента к суммарному количеству ($\sum n_i$) моль всех веществ, составляющих раствор, $N = n_i / \sum n_j$ выражает молярную долю соединения в растворе.

Отношение массы m_i кг данного растворенного вещества к массе ($\sum m_j$) кг раствора выражает массовую долю растворенного вещества. Массовая доля может быть выражена в долях единицы или в процентах: $\omega = m_i / \sum m_j$ или $\omega = 100 m_i / \sum m_j$, %.

4. Свойства разбавленных растворов по своим характеристикам приближаются к свойствам идеальных растворов, в которых отсутствует взаимодействие между частицами.

Свойства, зависящие от количества, но не от природы частиц раствора, называют коллигативными свойствами растворов.

Законы Рауля $p_1 = p_1^0 N_1$; Генри $c = \kappa_r p$; Вант-Гоффа

$\pi = cRT$; эбулиоскопия $\Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E} \cdot c_m$, и криоскопия $\Delta T_{\text{кр}} = Kc_m$ отражают проявление растворами коллигативных свойств.

Термины для запоминания

Насыщенный раствор – гомогенная смесь, содержащая наибольшее при данной температуре количество растворенного вещества.

Осмоз – явление самопроизвольного перехода молекул растворителя из более разбавленного раствора в менее разбавленный, если оба раствора отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой.

Осмотическим давлением (π) называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса.

Растворами называют однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух или большего числа компонентов, имеющих молекулярную, ионную или атомную степень раздробленности.

Растворимость (S) определяется количеством вещества, которое способно раствориться в данном количестве растворителя с образованием насыщенного раствора при постоянной температуре и давлении.

Вопросы для проверки знаний

1. Какой раствор называют идеальным и чем реальный раствор отличается от идеального?
2. Какое различие существует между растворами и дисперсными системами?
3. Можно ли теоретически предсказать растворимость вещества?
4. Какие способы выражения концентрации вещества в растворе являются безразмерными?
5. Возрастает ли с увеличением температуры растворимость:
а) газов; б) жидкостей; в) твердых веществ в воде?
6. Связано ли кипение воды и образование пузырьков пара с местным перегревом жидкости?

7. Увеличивается ли температура кипения водного раствора нелетучего вещества по сравнению с чистой водой?
8. Увеличивается ли температура замерзания водного раствора нелетучего вещества по сравнению с чистой водой?
9. Какой физико-химический процесс лежит в основе осмотических явлений?

Упражнения

1. Экспериментально установлено, что в водах Мирового океана растворено углекислого газа в 60 раз больше, чем его содержится в атмосфере. Напишите химические превращения CO_2 при растворении в морской воде.
2. В растворе содержится нелетучий компонент. Докажите, что уравнение $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = N_2$, где N_2 – мольная доля нелетучего компонента, есть аналитическое выражение закона Рауля.
3. В закрытом сосуде находятся два стакана. Один содержит чистую воду, другой – раствор нелетучего компонента. Изменятся ли со временем уровни жидкости в стаканах?
4. Объясните, почему температуры замерзания растворов сахара (0.2 моль/л) и соли (0.2 моль/л) будут различаться.
5. В коленах U-образного сосуда, разделенных мембраной, содержится раствор соли (левое колено) и чистая вода (правое колено). Предложите способ получения чистой воды из солевого раствора, используя свойства мембраны.
6. Какая масса хлорида натрия (поваренная соль) и воды необходима для приготовления 400 г раствора с массовой долей соли 2%?

ТЕМА 4 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Обнаружение растворов, которые проводят электрический ток, послужило началом исследований электролитов. *Электролиты* – вещества, расплавы и растворы которых обладают ионной проводимостью электрического тока. Характерными структурными единицами электролитов являются ионы (рис. 33).

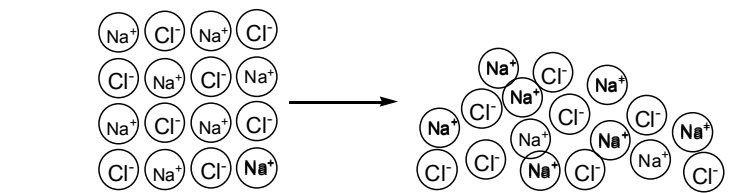


Рис. 33. Электролит NaCl : а) в твердом состоянии (кристалл соли); б) в жидком состоянии (в расплаве при $T > 801^\circ\text{C}$)

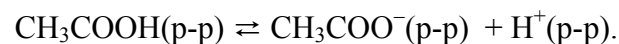
Появление теории электролитической диссоциации, разработанной шведским физико-химиком С. Аррениусом (1859–1927), послужило мощным толчком быстрого развития электрохимии. Изучая свойства растворов различных соединений, Аррениус обратил внимание на свойства некоторых растворов проводить электрический ток.

На основании своих наблюдений он сформулировал положение о том, что при растворении некоторых веществ в воде они самопроизвольно распадаются на заряженные частицы – ионы. Такие растворы обладают ионной проводимостью.

4.1. Электролитическая диссоциация

Процесс распада соединения на положительно и отрицательно заряженные ионы при растворении называется

электролитической диссоциацией. Например, концентрированная уксусная кислота не проводит электрический ток. При растворении уксусной кислоты в воде наблюдается заметная электропроводимость в результате диссоциации (распад, разъединение) молекул:



При растворении поваренной соли NaCl в воде наблюдаются два процесса: разрушение кристаллической решетки соли и гидратация ионов (рис. 34).

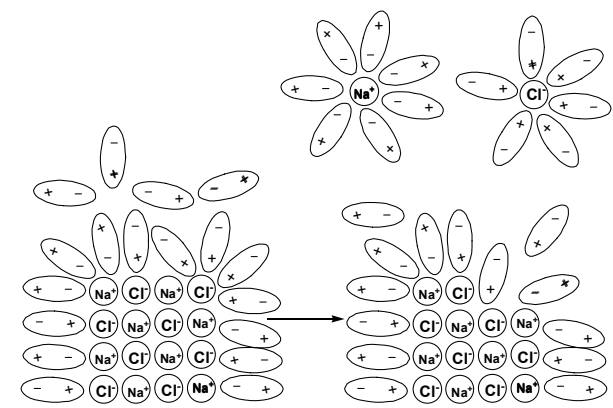


Рис. 34. Процесс разрушения кристаллической решетки NaCl при растворении в воде с образованием гидратированных ионов

Катионы Na^+ и анионы Cl^- не изменяют заряд раствора. Он остается электронейтральным, так как в нем содержится стехиометрическая смесь положительно и отрицательно заряженных частиц. Сумма положительных и отрицательных зарядов равна нулю.

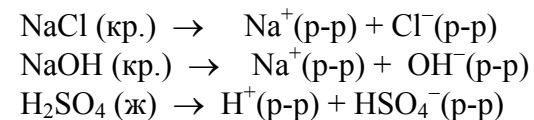
По степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые. Степень диссоциации α электролита выражается отношением числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, введенных в раствор.

Сильные электролиты полностью распадаются на ионы при растворении в воде ($\alpha = 1$). К сильным электролитам относятся:

- 1) соли: NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, CaSO₄ и др.
- 2) основания щелочных и щелочноземельных металлов, например NaOH, KOH, Ca(OH)₂.
- 3) многие неорганические кислоты, например серная H₂SO₄, азотная HNO₃, соляная HCl.

Соли и основания щелочных и щелочноземельных металлов в кристаллическом виде имеют ионную кристаллическую решетку. Жидкие вещества, например серная кислота, практически на 100% состоит из молекулы H₂SO₄.

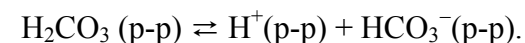
В воде сильные электролиты диссоциируют на ионы, например:



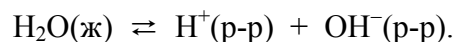
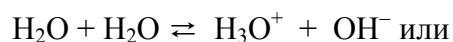
К слабым электролитам ($\alpha \ll 1$) относятся:

- 1) вода H₂O;
- 2) некоторые неорганические кислоты, например, синильная кислота HCN, сероводородная H₂S, угольная кислота H₂CO₃;
- 3) многие основания металлов, кроме щелочных и щелочноземельных, например Al(OH)₃;
- 4) аммиачная вода, NH₃(p-p) или NH₄OH;
- 5) некоторые органические кислоты, например бензойная C₆H₅COOH, уксусная CH₃COOH.

Слабые электролиты частично диссоциируют на ионы при растворении в воде.



Особое место среди слабых электролитов занимает вода. Электролитическая диссоциация воды описывается уравнениями:



Константа равновесия K_c электролитической диссоциации воды выражается уравнением:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.8 \cdot 10^{-16},$$

где $c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{H}^+}, c_{\text{OH}^-}$ – равновесные концентрации воды и соответствующих ионов. Реакция диссоциации настолько сильно сдвинута влево, что концентрацию молекул недиссоциированной воды можно считать равной количеству моль воды, содержащихся в 1000 г (1 литре воды):

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ г}/18 \text{ г/моль} = 55,6 \text{ моль}.$$

Произведение двух постоянных $K_c \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$ называют *ионным произведением воды*: $K_W = K_c \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$

$$K_W = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1 \cdot 10^{-14}$$

или

$$K_W = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Ионное произведение воды (K_W) при 25^0C есть величина постоянная. В нейтральной среде концентрация ионов водорода и ионов гидроксида одинакова и равна

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Концентрацию ионов водорода принято выражать *водородным показателем pH*, который вычисляется по уравнению:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$$

В зависимости от кислотности шкала pH среды меняется в широких пределах (рис. 35).

В чистой воде концентрация ионов водорода равна $c_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ моль/л и pH нейтральной среды равна 7:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-7} = -(-7) = 7$$

В кислой среде величина pH меньше 7, а в щелочной больше 7. В шкале pH удобно выражать кислотность или щелочность среды.

В табл. 5 приведены значения pH некоторых важнейших жидкостей, играющих значительную роль в жизни человека.



Рис. 35. Шкала кислотности (pH) водной среды

Т а б л и ц а 5

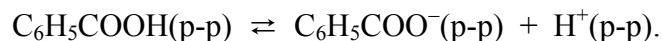
Значения pH некоторых жидкостей

Жидкость	pH
Раствор соляной кислоты HCl (1 моль/л)	0,0
Чистый желудочный сок человека	0,9 – 1,1
Лимонный сок	2,3
Речная вода	5,6
Морская вода	7,8 – 8,3
Грудное молоко	6,6 – 6,9
Сыворотка крови человека	7,4
Раствор щелочи KOH (1 моль/л)	14

Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы в воде. Слабые электролиты лишь частично распадаются на ионы, и мерой этого свойства являются два параметра: *степень диссоциации α* и *константа диссоциации слабого электролита K_c* . Последний параметр исполь-

зуется для оценки способности слабых электролитов диссоциировать.

Рассмотрим связь между константой диссоциации K_c и степенью диссоциации α такого слабого электролита, как бензойная кислота.



Константа диссоциации K_c определяется отношением произведения равновесных концентраций катионов и анионов к равновесной концентрации недиссоциированных молекул слабого электролита:

$$K_c = \frac{c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}}.$$

Начальная концентрация растворенной в воде бензойной кислоты c_0 . Равновесные концентрации ионов бензойной кислоты и водорода одинаковы и равны $\alpha \cdot c_0$. Равновесная концентрация недиссоциированной бензойной кислоты равна:

$$c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = (c_0 - \alpha \cdot c_0) = c_0(1 - \alpha).$$

Подставим значения равновесных концентраций в выражение константы диссоциации K_c :

$$K_c = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{(1 - \alpha)}.$$

Для слабых кислот степень диссоциации существенно меньше единицы. При $\alpha \ll 1$ величина $(1 - \alpha) \cong 1$, и выражение константы диссоциации слабой кислоты имеет следующий вид:

$$K_c = \alpha^2 c_0.$$

Константа диссоциации зависит только от температуры. Отметим важное свойство слабых электролитов: чем больше начальная концентрация электролита c_0 , тем меньше степень его диссоциации, что следует из нижеприведенного соотношения:

$$\alpha^2 = \frac{K_c}{c_0} \quad \text{или} \quad \alpha = (K_c/c_0)^{1/2}.$$

Пример. Определить степень диссоциации 0,1М водных растворов уксусной и бензойной кислот. Константы диссоциации кислот соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-5}$ и $6,3 \cdot 10^{-5}$ при 25 °С.

Решение

Для вычисления α воспользуемся уравнением

$$\alpha = (K_c/c_0)^{1/2}.$$

Для 0,1М уксусной кислоты в воде:

$$\alpha = (1,8 \cdot 10^{-5} / 10^{-1})^{1/2} = (0,00018)^{1/2} = 0,0134.$$

Для 0,1М бензойной кислоты в воде:

$$\alpha = (6,3 \cdot 10^{-5} / 10^{-1})^{1/2} = (0,00063)^{1/2} = 0,025.$$

Следовательно, при 25 °С уксусная кислота диссоциирует на 1,34%, а бензойная кислота на 2,5%.

4.2. Реакции электролитов

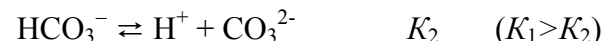
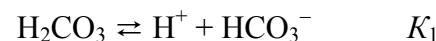
Основность кислоты определяется числом ионов водорода, которые образуются при её диссоциации.

1) Реакции диссоциации слабых кислот

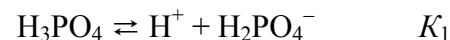
Диссоциация одноосновной циановодородной кислоты:



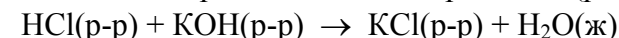
Диссоциация двухосновной угольной кислоты:



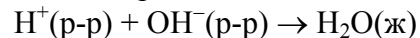
Диссоциация трехосновной ортофосфорной кислоты:



2) **Необратимые реакции нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью** сопровождаются образованием соли и воды. Раствор становится нейтральным (рН = 7):



Полное ионное уравнение выглядит следующим образом:
 $H^+(p-p) + Cl^-(p-p) + K^+(p-p) + OH^-(p-p) \rightarrow K^+(p-p) + Cl^-(p-p) + H_2O(ж)$
Ионное уравнение в сокращенном виде:



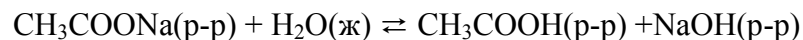
3) Реакции гидролиза

Соли – сильные электролиты. При растворении в воде они образуют гидратированные катионы и анионы. Если катионы или анионы соли при взаимодействии с водой образуют слабый электролит, то среда раствора становится либо щелочной, либо кислой.

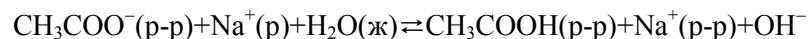
Гидролизом называют реакцию ионов солей с водой, изменяющую рН среды с электронейтральной на кислую или щелочную.

Приведем примеры реакций гидролиза солей.

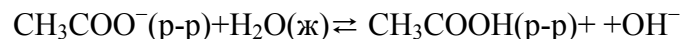
а) Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:



Полное ионное уравнение:

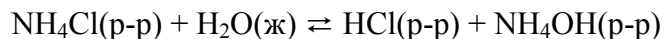


Ионное уравнение в сокращенном виде:

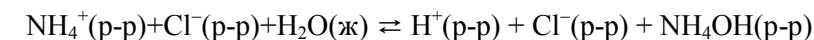


Соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями, гидролизуются с образованием ионов гидроксида OH^- , среда становится щелочной (рН > 7).

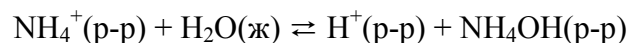
б) Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:



Полное ионное уравнение:



Ионное уравнение в сокращенном виде:

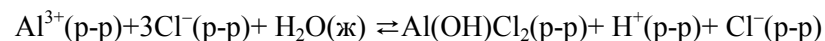


Соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями, гидролизуются с образованием ионов водорода H^+ , среда становится кислой (рН < 7).

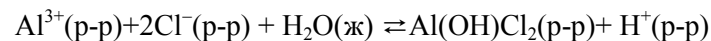
Аналогично проходит реакция гидролиза $AlCl_3$:



Полное ионное уравнение:



Ионное уравнение в сокращенном виде:

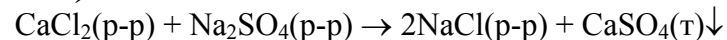


Среда в растворе кислая.

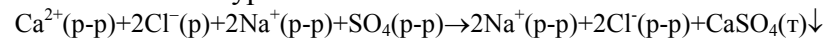
Заметим, что соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например такие, как $NaCl$, не гидролизуются и не изменяют рН раствора (рН = 7).

Легко происходит гидролиз солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями. В зависимости от относительной силы кислоты или основания будет меняться кислотность водного раствора.

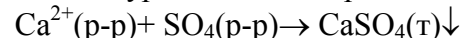
4) Реакции осаждения (образование нерастворимой соли)



Полное ионное уравнение:



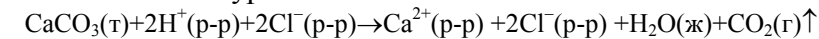
Ионное уравнение в сокращенном виде:



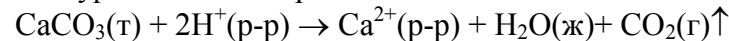
5) Реакции образования газообразного вещества



Полное ионное уравнение:



Ионное уравнение в сокращенном виде:

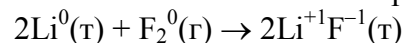


Ионные реакции, идущие с образованием нерастворимых в воде веществ, улетучивающихся из раствора газов, или малодиссоциирующих соединений, являются *необратимыми*.

Если малодиссоциирующие соединения есть в левой и правой частях уравнения, то реакция обратимая.

б) Окислительно-восстановительные реакции

При образовании веществ с ионной связью валентные электроны практически полностью переходят от атома одного элемента к атому другого. Например, взаимодействие металлического лития с газообразным молекулярным фтором есть окислительно-восстановительная реакция:

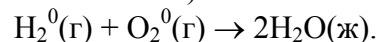


Атом лития отдает электрон (окисление) и при этом изменяет степень окисления от 0 до +1. Атомы в молекуле фтора принимают электроны (восстановление). Каждый из них изменяет степень окисления от 0 до -1.

Степень окисления – это условный, воображаемый заряд атома в химическом соединении, который определяется, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. При обозначении степени окисления положительный или отрицательный знак ставится обычно перед цифрой.

До участия в окислительно-восстановительной реакции электронная плотность в металле литии и в молекуле фтора (простые вещества) равномерно распределена. Для атомов, входящих в состав простых веществ, *степень окисления равна нулю*.

Многие окислительно-восстановительные реакции приводят к образованию химических соединений, в которых существуют ковалентные связи между атомами в молекуле. Например, реакция горения водорода (окисление) в кислороде (восстановление):



В данной реакции степень окисления водорода и кислорода в молекуле воды – это условный заряд атомов $\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$. Некоторые соединения, проявляющие окислительные и восстановительные свойства приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Примеры химических соединений, участвующие в реакциях как окислители и восстановители

Окислители	Восстановители
$\text{Cl}_2 (\text{Br}_2, \text{I}_2) \rightarrow \text{HCl}(\text{HBr}, \text{HI})$	$\text{HCl}(\text{HBr}, \text{HI}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{Br}_2, \text{I}_2)$
$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl}$	Металлы $\text{Zn}, \text{Cu} \rightarrow \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$
KNO_2 (кислая среда) $\rightarrow \text{NO}$	$\text{KNO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{CrCl}_3 (\text{KOH}) \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$
KMnO_4 (кислая среда) $\rightarrow \text{MnSO}_4$	$\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$
KMnO_4 (щелочная среда) $\rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$	$\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$
KMnO_4 (нейтр. среда) $\rightarrow \text{MnO}_2$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CO}_2$

В сложных химических соединениях с ионными и ковалентными связями принята следующая шкала степеней окисления:

- щелочные металлы (+1);
- щелочноземельные металлы (+2);
- фтор (-1), кислород (-2);
- водород в большинстве соединений (+1).

Степень окисления простых веществ, например таких как $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{N}_2$ и др., принята равной нулю.

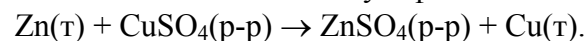
Этой информации о степенях окисления достаточно, чтобы рассчитать степени окисления многих других элементов в химических соединениях. Например, в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, зная, что степень окисления калия +1, а кислорода -2, несложно определить степень окисления атома хрома, равную $[2(+1) + 2x - 7(-2)] = 0, x = +6$

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав химических соединений.

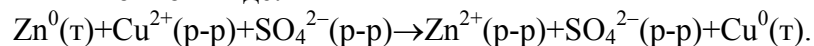
Окислители в химических реакциях присоединяют электроны (восстанавливаются). Восстановители отдают электроны (окисляются).

Одно и то же химическое соединение в зависимости от условий проведения реакции может выступать окислителем или восстановителем, например Na_2SO_3 .

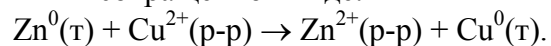
Приведем окислительно-восстановительную реакцию взаимодействия металла цинка с сульфатом меди:



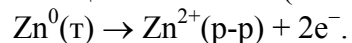
В ионном виде:



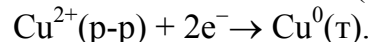
В сокращенном виде:



Реакция окисления (атом Zn отдает электроны):



Реакция восстановления (ион Cu^{2+} принимает электроны):



4.3. Превращение энергии химической реакции в электрическую энергию

Самопроизвольные окислительно-восстановительные реакции используются в гальванических элементах – устройствах превращающих энергию химической реакции в электрическую энергию.

Рассмотрим процесс возникновения отрицательно заряда на металлическом электроде, опущенном в раствор соли этого металла (рис. 36).

Пластинка металла, опущенная в раствор соли оказывается в неустойчивом состоянии (рис. 36, а). Об этом можно судить по наблюдаемому процессу окисления:



Частицы металла M_1 в виде ионов переходят в раствор, оставляя электроны на электроде. Процесс растворения прекращается, когда отрицательный заряд электрода достигнет величины, препятствующей дальнейшему переходу положительно заряженных ионов в раствор.

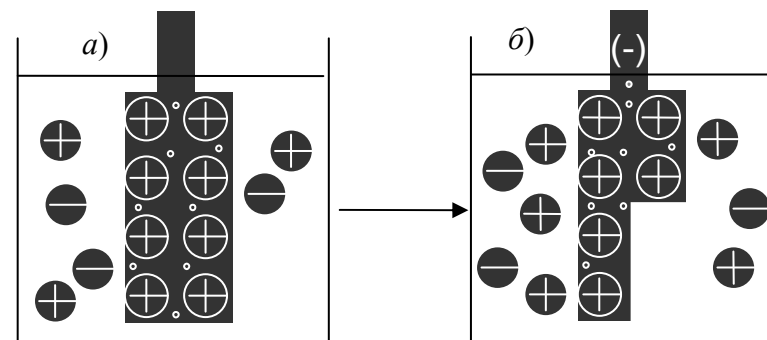
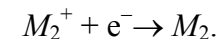


Рис. 36. Модель возникновения отрицательного заряда на металле, опущенном в раствор соли: а) электронейтральный электрод; б) отрицательно заряженный электрод

Электрод, на котором происходит реакция окисления, называется *анодом*.

Природа металла определяет направления окислительно-восстановительного процесса. Для некоторых металлов при прочих равных условиях наблюдаются реакции восстановления, если опустить металл M_2 в раствор его соли:



Электрод приобретает положительный заряд в случае протекания на электроде восстановительной реакции (рис. 37). Катионы металла M_2^+ поступают из раствора, достраивают кристаллическую решетку электрода и создают некоторый недостаток электронов на нем.

Электрод, на котором происходит реакция восстановления, называется *катодом*.

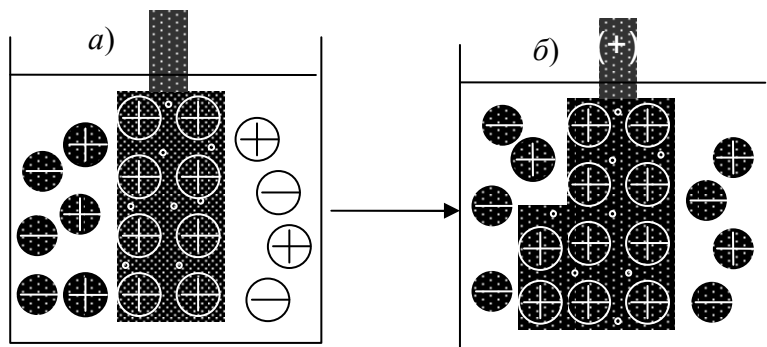


Рис. 37. Возникновение положительного заряда на металле, опущенном в раствор соли данного металла: а) электронейтральный электрод; б) положительно заряженный электрод

Положительно и отрицательно заряженные электроды, соединенные между собой в электрическую цепь, представляют собой гальванический элемент (рис. 38). В замкнутой электрической цепи на электродах самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции. Они сопровождаются движением электронов (по металлическому проводнику), а также катионов и анионов (по мостику, содержащему раствор электролита).

Раздельное течение электродных реакций в катодном и анодном пространстве осуществляется в результате растворения металлического анода и осаждения металла на катоде. Энергия движения электронов во внешней цепи может быть превращена в механическую энергию (электромотор) или энергию электромагнитного излучения (свечение лампочки накаливания).

Электрохимическая реакция в гальваническом элементе отличается от химической реакции двумя характерными признаками. Во-первых, отсутствием непосредственного контакта между реагентами и, во-вторых, генерированием электрической энергии.

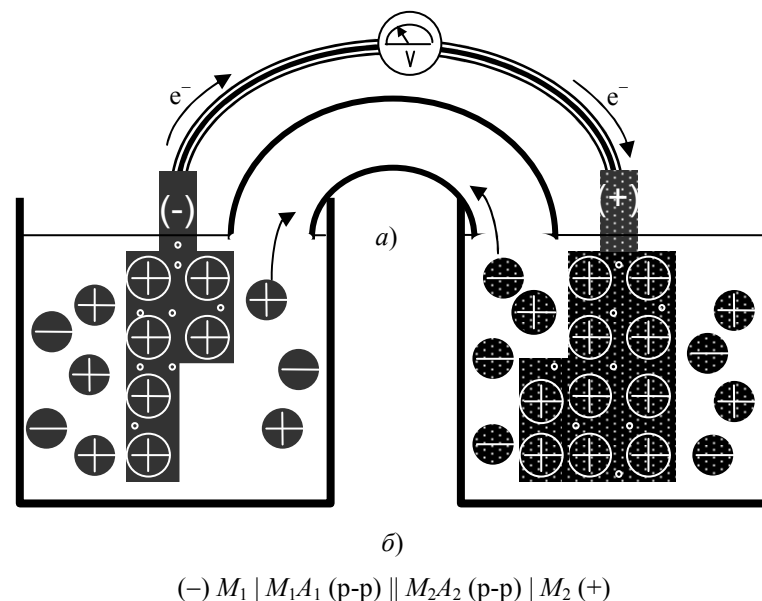
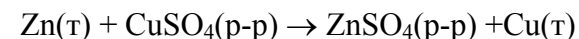


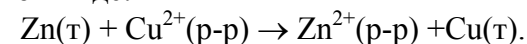
Рис. 38. Модель гальванического элемента: а) электроды соединены в электрическую цепь металлическим проводником, обладающим электронной проводимостью, и солевым мостиком, обладающим ионной проводимостью; б) гальванический элемент, записанный в строчку

Конкретным примером, подтверждающим высказанные выше положения, служит реакция между металлическим цинком и раствором сульфата меди:

При непосредственном контакте между реагентами можно наблюдать, как на поверхности растворяющихся кусочков цинка появляются розовато-красные отложения металлической меди:



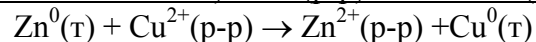
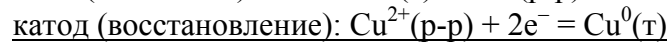
или в ионном виде:



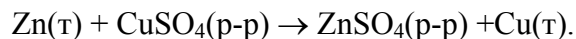
В гальваническом элементе, составленном из цинкового и медного электродов:



непосредственный контакт между реагентами исключается. Раздельно идут анодная и катодная реакции:



или



В таком гальваническом элементе генерируется электрическая энергия.

4.4. Электродные потенциалы и электродвижущая сила

Когда мы говорим об относительной легкости, с которой металлы отдают электроны, то подразумеваем, что в ряду металлов существует определенный порядок в способности отдавать электроны. Это свойство металлов в окислительно-восстановительных реакциях характеризуется значениями их *стандартных электродных потенциалов* φ .

Электродные потенциалы металлов определяют в гальваническом элементе, устройство которого представлено на рис. 39.

Электродные потенциалы сравнивают со стандартным потенциалом водородного электрода.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, опущенную в водный раствор соляной кислоты ($c_{\text{HCl}} = 1$ моль/л). Через раствор пропускают пузырьки водорода при давлении $p(\text{H}_2) = 1$ атм. Водород в незначительных количествах растворяется в платине. Чтобы растворимость водорода увеличить, платиновую пластинку покрывают пористой платиной (платиновой чернью). Такой электрод называют *стандартным водородным электродом*. Условились потенциал водородного электрода

$\varphi^0(\text{H}_2)$ считать равным нулю, если концентрация ионов водорода равна 1 моль/л. Платина в таком электроде играет роль электрического проводника и не участвует в химических реакциях.

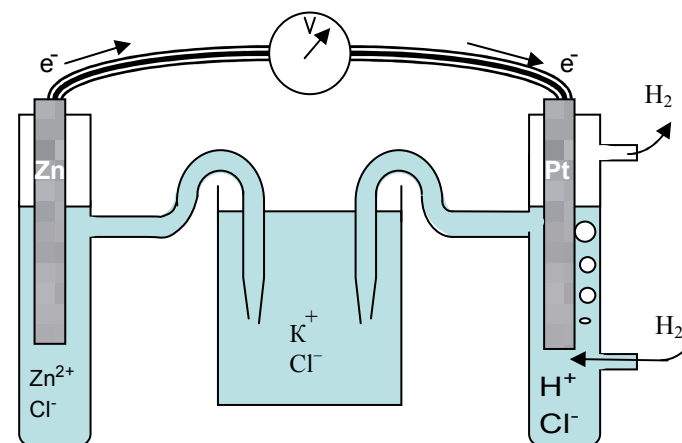


Рис. 39. Гальванический элемент для измерения электродного потенциала цинка, составленный из стандартного водородного электрода (справа) и цинкового электрода (слева). Электроны во внешней цепи движутся от цинкового к водородному электроду

Другой электрод, потенциал которого следует измерить относительно стандартного водородного электрода, представляет собой металл, опущенный в раствор соли данного металла.

Таким металлом может быть цинковая пластинка, опущенная в раствор соли ZnCl_2 . Потенциал цинкового электрода считается стандартным, если концентрация ионов цинка в растворе $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль/л.

С помощью гальванометра измеряют разность электродных потенциалов в вольтах (В). Электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента обозначают E . Зна-

чение стандартного электродного потенциала цинкового электрода $\varphi^0(\text{Zn})$ вычисляют по уравнению:

$$E = \varphi^0(\text{H}_2) - \varphi^0(\text{Zn}),$$

где E – экспериментально измеренное значение ЭДС гальванического элемента равно 0.76 В, $\varphi^0(\text{H}_2) = 0$.

$$0.76 = 0 - \varphi^0(\text{Zn})$$

$$\varphi^0(\text{Zn}) = -0.76 \text{ В.}$$

Стандартные электродные потенциалы металлов в водном растворе равны электродвижущей силе гальванического элемента E , составленного из данного металлического электрода и стандартного водородного электрода.

Значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов приведены в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Стандартные электродные потенциалы при 25 °С ($c = 1$ моль/л),
 $p = 1$ атм (для газов)

Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	- 3.04
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	- 2.92
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	- 2.87
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	- 2.71
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	- 2.37
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	- 1.66
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	- 1.18
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	- 0.76
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	- 0.44
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	- 0.25
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	- 0.14
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	- 0.13
$\text{H}^+ \text{H}_2(\text{Pt})^*$	$\text{H}^+ + e^- = 1/2\text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+ 0.34
$\text{OH}^- \text{O}_2(\text{Pt})^*$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2 \text{OH}^-$	+ 0.401
$\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+ 0.79
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+ 0.80
$\text{Au}^+ \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+ 1.50

*) указаны водородный и кислородный электроды.

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует активность металлов в электрохимических и химических превращениях. Из табл. 7 следует, что окислительные свойства ионов металлов увеличиваются в последовательности от Li^+ к Au^{3+} , а восстановительные свойства металлов возрастают от Au к Li

Свойство одних металлов вытеснять ионы других металлов из растворов их солей мы уже наблюдали на примере электрохимической реакции в гальваническом элементе, составленном из цинкового и медного электродов.

Электродные потенциалы щелочных и щелочноземельных металлов невозможно определить в гальваническом элементе, так как они реагируют с водой. Для них электродные потенциалы вычислены теоретически.

Вычисление электродных потенциалов

Рассмотрим работу медно-цинкового гальванического элемента



Анодное окисление: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$.

Катодное восстановление: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$.

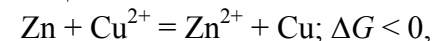
Суммарная реакция: $\text{Zn}(\text{т}) + \text{Cu}^{2+}(\text{p-p}) = \text{Zn}^{2+}(\text{p-p}) + \text{Cu}(\text{т})$.

Количество электрической энергии в форме работы, получаемой от гальванического элемента, вычисляется по уравнению:

$$A = zFE,$$

где z – число моль электронов, переносимых окислительно-восстановительной реакцией; $F = 96500$ [Дж/В] – число Фарадея или электрический заряд одного моль электронов; E – электродвижущая сила (ЭДС) элемента [В].

Функция Гиббса для термодинамически обратимой химической реакции



протекающей в гальваническом элементе, равна максимальной работе, совершаемой этой реакцией:

$$\Delta G = -A_{max} = -zFE.$$

Отступление. Связь между ЭДС гальванической цепи и концентрациями реагентов легко установить, если воспользоваться уравнением изотермы химической реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{c_{Zn^{2+}} \cdot c_{Cu}}{c_{Cu^{2+}} \cdot c_{Zn}} \\ \Delta G &= -zFE, \Delta G^0 = -zFE^0, \text{отсюда} \\ -zFE &= -zFE^0 + RT \ln \frac{c_{Zn^{2+}} \cdot c_{Cu}}{c_{Cu^{2+}} \cdot c_{Zn}} \\ E &= E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Zn^{2+}}}{c_{Cu^{2+}}}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

где E^0 – ЭДС элемента для концентраций катионов в водном растворе, равных $c_{Zn^{2+}} = c_{Cu^{2+}} = 1$ моль/л. «Концентрации» атомов индивидуальных металлов условно приняты равными единице $c_{Zn} = c_{Cu} = 1$.

Электродные потенциалы гальванического элемента вычисляются по уравнению Нернста:

$$\varphi(Zn) = \varphi^0(Zn) - \frac{RT}{zF} \ln c_{Zn^{2+}},$$

$$\varphi(Cu) = \varphi^0(Cu) - \frac{RT}{zF} \ln c_{Cu^{2+}},$$

где φ^0 – стандартные электродные потенциалы при концентрации электролита, равной 1 моль/л; φ – электродные потенциалы при концентрации электролита, отличающейся от 1 моль/л.

Из уравнения Нернста следует, что электродный потенциал зависит от температуры раствора и природы электролита.

Для расчета электродвижущей силы гальванического элемента E , составленного из стандартных цинкового и медного электродов, вычитают из потенциала положи-

тельно заряженного электрода потенциал более электроотрицательного электрода:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$$

Пользуясь табл. 7 стандартных электродных потенциалов, несложно вычислить стандартную E^0 для вышеуказанного гальванического элемента.

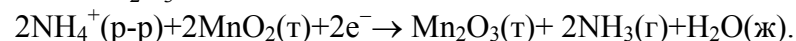
$$E^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

4.5. Источники превращения энергии химической реакции в электрическую энергию

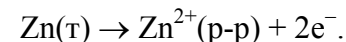
Гальванические элементы – источники энергии одноразового использования. После окончания срока работы они выбрасываются. Их мировое производство достигает примерно 10 млрд штук в год.

В гальваническом элементе не происходит никаких химических превращений, если элемент не подсоединен к потребителю электрической энергии (рис. 40).

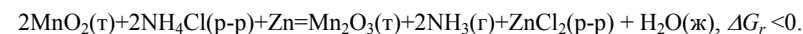
В гальваническом элементе, показанном на рис. 40, включенном в электрическую цепь с потребителем энергии (калькулятором, фонарем и др.), одновременно осуществляются две химические реакции. На катоде идет реакция восстановления Mn^{+4} пиролюзита MnO_2 в Mn^{+3} манганита Mn_2O_3 :



На аноде идет реакция окисления Zn в Zn^{2+} . Она происходит на внутренней поверхности цинкового корпуса, выступающего в роли анода, при этом цинковая оболочка элемента истончается:



Результатом электродных процессов является реакция:



Вещества, расположенные у катода и анода, между собой не перемешиваются, так как они представляют собой густые пасты. Такие гальванические элементы называют «сухими». В пастах происходит движение ионов, только с меньшей скоростью, чем в водных растворах.

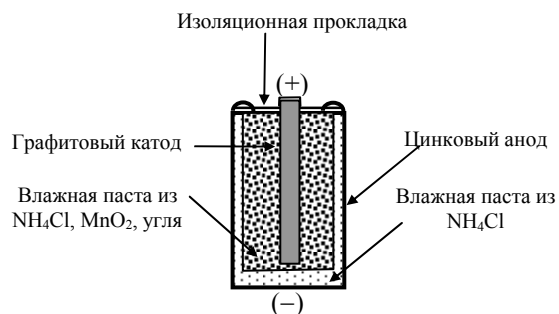
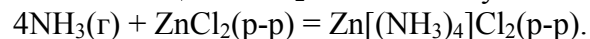


Рис. 40. Сухой гальванический элемент. В качестве загустителя водного раствора электролита и превращения электролита в пасту может быть использована мука

Этой скорости перемещения ионов достаточно для проведения электрохимических реакций.

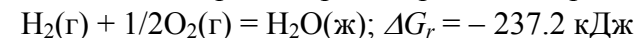
Раздельное проведение реакций окисления на аноде и восстановления на катоде позволяет создать разность потенциалов на электродах и преобразовать энергию химической реакции в электрическую энергию гальванического элемента. Газообразный аммиак, который образуется в результате химической реакции в гальваническом элементе, связывается с помощью $ZnCl_2$ в комплексную соль:



Кроме приведенного марганцево-цинкового гальванического элемента, существует множество модификаций сухих элементов, электролитом в которых служат не только соли, но и щелочи. Наиболее распространенные сухие элементы имеют разность потенциалов между электродами E , равную 1,5 В.

Топливные элементы

Рассмотрим работу водородно-кислородного топливного элемента, в котором энергия горения водорода



превращается в электрическую энергию. Схема устройства топливного элемента представлена на рис. 41.

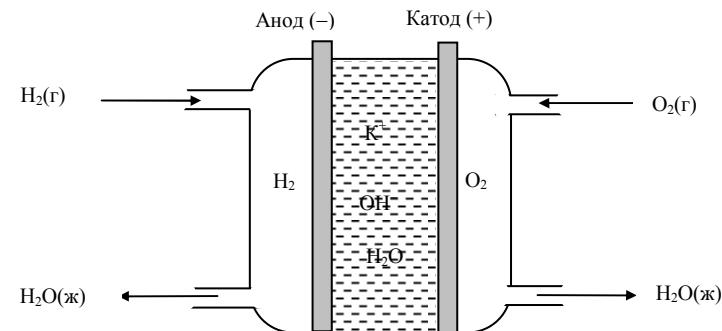
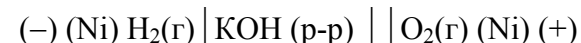
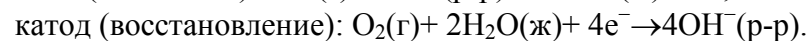
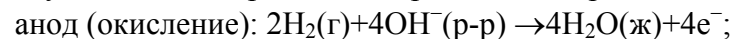


Рис. 41. Схема водородно-кислородного топливного элемента с пористыми никелевыми электродами

В топливном элементе



осуществляются раздельно протекающие реакции:



Сложение анодной и катодной реакций приводит к результату, который отвечает горению водорода в кислороде.

Водородно-кислородные элементы нашли применение для питания бортовой аппаратуры космических кораблей.

Аккумуляторы

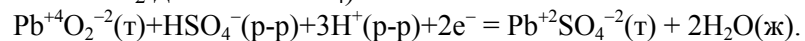
Аккумуляторы – химические источники электрической энергии многократного действия.

В каждом автомобиле устанавливается аккумулятор. Масштабы производства аккумуляторов сравнимы с про-

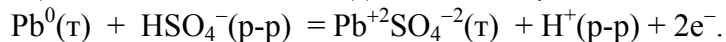
изводством автомобилей и других механических устройств, которые используют электрический ток для запуска двигателя. Аккумулятор как источник электрической энергии многократного действия имеет несомненные преимущества перед гальваническими элементами.

В свинцовом аккумуляторе (рис. 42) электроды представляют собой пластины из пористого свинца. Анод – пористый свинец, катод – также пористый свинец, содержащий в порах оксид свинца PbO_2 . Оба электрода прочно установлены в плоской пластмассовой банке, заполненной 35 – 40%-ным водным раствором серной кислоты. Аккумулятор, подсоединенный к стартеру, при включении запускает двигатель автомобиля. Энергия электрохимического процесса (разрядка аккумулятора) превращается в механическую работу.

При разрядке аккумулятора на катоде идет реакция восстановления. Степень окисления свинца изменяется от +4 в PbO_2 до +2 в $PbSO_4$:



На аноде идет реакция окисления. Степень окисления свинца изменяется от 0 в Pb до +2 в $PbSO_4$:



Суммарная окислительно-восстановительная реакция:



В процессе разрядки электродные реакции протекают слева направо, в процессе зарядки – справа налево. При работе аккумулятора происходит изменение состава электродов. На обоих электродах образуется сульфат свинца $PbSO_4$.

Обычно каждая банка аккумулятора дает напряжение примерно 2В. Комплекуют аккумуляторную батарею из 6 банок, соединенных последовательно. Напряжение на концах аккумуляторной батареи 12В.

12В. Разрядка аккумулятора (при запуске двигателя) и зарядка аккумулятора (при работе двигателя внутреннего сгорания) осуществляются в процессе эксплуатации транспортного средства в течение многих лет.

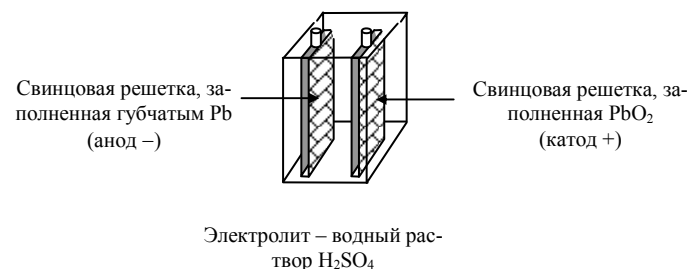


Рис. 42. Свинцовый аккумулятор

4.6. Превращение электрической энергии в электролизерах

Самопроизвольные окислительно-восстановительные реакции используются в гальванических элементах для получения электрической энергии.

В электролизерах осуществляется химическое превращение, которое не может протекать самопроизвольно. Лишь внешний источник электрической энергии «заставляет» идти процесс в нужном направлении.

Электролизер – устройство, в котором электрическая энергия расходуется на превращение химических веществ в расплаве или водном растворе.

Промышленное получение натрия

Промышленное получение металлического натрия осуществляют пропусканием электрического тока через расплав хлорида натрия $NaCl$ (температура плавления хлорида натрия $801^{\circ}C$). Энергия внешнего источника электрической энергии расходуется на восстановление ионов

натрия до металла и ионов хлора до молекулярного хлора (рис. 43).

Электролиз расплава NaCl используется для промышленного получения металлического натрия и газообразного хлора Cl₂. В промышленной конструкции электролизера предусматривается защита расплавленного натрия от контакта с кислородом воздуха и хлором. Для этого катодное и анодное пространства разделены перегородкой. На катоде выделяется металлический натрий, на аноде – газообразный хлор:

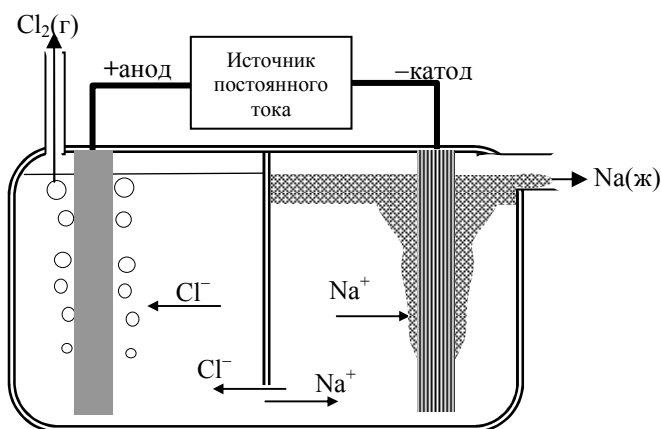
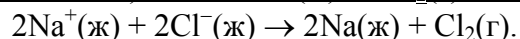
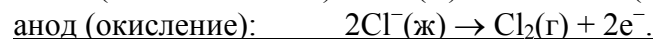
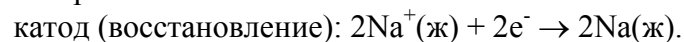


Рис. 43. Схема промышленного электролизера для получения металлического натрия (и сопутствующего Cl₂). Анод – графитовый, катод – железный

Промышленное получение алюминия

Исходным сырьем для электрохимического получения металлического алюминия в промышленных масштабах служит оксид алюминия. Бесцветные кристаллы Al₂O₃ плавятся при температуре 2044 °С. Это слишком высокая

температура для технического осуществления электролиза. Нужно было найти способ понижения температуры расплава. И он был найден. Оказалось, что оксид алюминия хорошо растворяется в расплавленном гексафторалюминате натрия Na₃[AlF₆] – минерале криолите, который плавится при 1011 °С. Температура плавления смеси оксида алюминия и криолита понижается. Фактически электролиз высокотемпературного раствора (расплава) осуществляют при 950 – 980 °С (рис. 44).

В расплаве криолита оксид алюминия находится в ионном состоянии. Равновесная диссоциация оксида алюминия происходит согласно следующим реакциям:

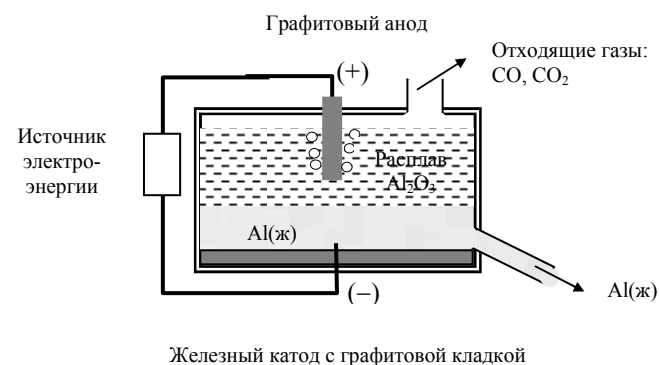
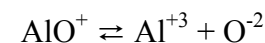
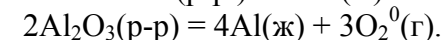
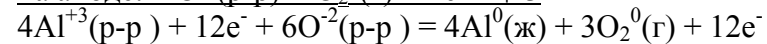
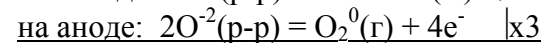
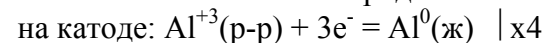
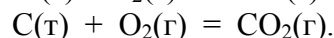
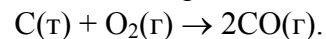


Рис. 44. Схема электрохимического получения алюминия

На электродах идут реакции, изменяющие степень окисления алюминия и кислорода:



Параллельно анод при высокой температуре реагирует с выделяющимся на нем кислородом:



По мере сгорания графитового анода его приходится периодически заменять на новый.

При получении металлического алюминия металл опускается на дно электролизера, так как он тяжелее расплава оксида алюминия в криолите.

Промышленное получение хлора, щелочи и водорода

Электролиз водного раствора NaCl используется для промышленного получения Cl₂, NaOH и H₂ (рис. 45).

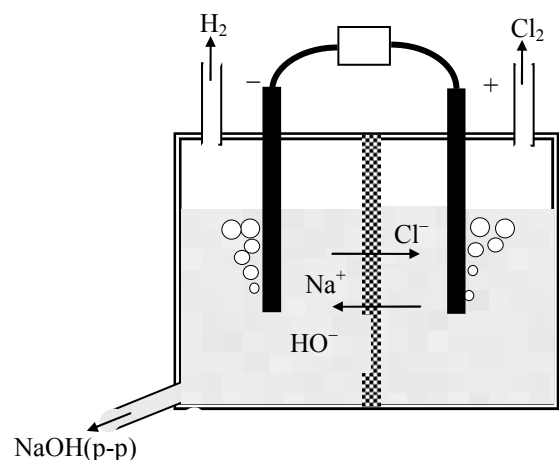
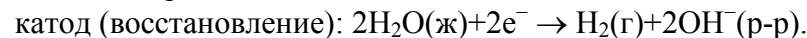


Рис. 45. Схема промышленного электролизера для получения хлора, водорода и гидроксида натрия из водного раствора NaCl

При электролизе водного раствора NaCl катионы Na⁺ проводят электрический ток, но не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях на электродах. Для

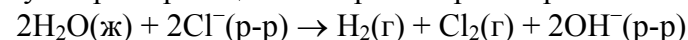
восстановления Na⁺ необходим электродный потенциал – 2,71В, а для восстановления воды достаточен электродный потенциал – 0,83В. Поэтому вместо восстановления ионов натрия до металлического натрия идет реакция восстановления водорода из воды:



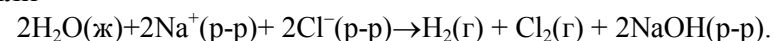
На аноде окисляются ионы хлора:



Суммарная реакция электролиза раствора NaCl:



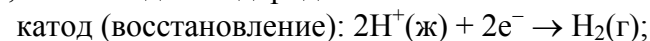
или



В растворе вблизи катода накапливается гидроксид натрия NaOH, так как в катодном пространстве находятся катионы Na⁺ и выделяющиеся в результате катодной реакции анионы OH⁻.

В современных электролизерах для получения хлора используют металлические электроды. Особенно сильно изнашивается анод. Его изготавливают из титанового сплава, содержащего платину и иридий или рутений и иридий.

Окислительно-восстановительное действие электрического тока намного эффективнее действия химических окислителей и восстановителей. Например, известно, что ни один химический окислитель не может «отнять» электрон у фторид-иона F⁻. Чистый фтор удалось получить лишь при электролизе раствора фторида калия (KF) во фтористоводородной кислоте (HF). На аноде выделяется фтор, а на катоде – водород:



Восстановление воды на катоде и окисление ее на аноде – довольно частое явление в электролизе водных растворов солей. В таких случаях электролит играет роль

ионного проводника, обеспечивающего ионную проводимость водного раствора при электролизе воды.

В табл. 8 приведены основные электродные реакции, протекающие при электролизе водных растворов различных электролитов.

Т а б л и ц а 8

Электродные реакции при электролизе водных растворов электролитов

Катионы	Катодная реакция восстановления
Li ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺	Восстановление воды: 2H ₂ O(ж) + 2e ⁻ → H ₂ (г) + 2OH ⁻
Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , H ⁺	Параллельное восстановление катионов металла и воды: M ^{Z+} + ze ⁻ → M 2H ₂ O(ж) + 2e ⁻ → H ₂ (г) + 2OH ⁻
Cu ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Ag ⁺ , Pt ²⁺ , Au ³⁺	Восстановление катионов металла: M ^{Z+} + ze ⁻ → M
Анионы	Анодная реакция окисления
Г, Вг ⁻ , Сl ⁻ , S ²⁻ (А ⁻ -анион)	Окисление анионов галогена и серы: A ^{Z-} → A + ze ⁻
SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , F ⁻	Окисление воды: 2H ₂ O(ж) → H ⁺ (р-р) + O ₂ (г) + 2e ⁻

Если проводить электролиз водного раствора Na₂SO₄, то в процессе электролиза будут участвовать только молекулы воды, давая на катоде водород, а на аноде кислород:

катод (восстановление): 2H₂O(ж) + 2e⁻ → H₂(г) + 2OH⁻(р-р);

анод (окисление): 2H₂O(ж) → 4H⁺(р-р) + O₂(г) + 2e⁻.

Экспериментальные исследования показали:

1) катионы металлов, имеющие небольшой стандартный электродный потенциал (от Li⁺ до Al³⁺), не восстанавливаются на катоде, вместо них восстанавливаются молекулы воды с выделением водорода. Катионы металлов, имеющие стандартный электродный потенциал больший,

чем у Al³⁺, но меньший, чем у H⁺, восстанавливаются на катоде параллельно с молекулами воды.

2) катионы таких металлов, как Cu²⁺, Ag⁺, Pt²⁺, Au³⁺, имеющие больший, чем у водорода, стандартный электродный потенциал, при электролизе восстанавливаются на катоде до металлов.

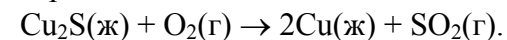
3) Анионы бескислородных кислот (Г, Вг⁻, Сl⁻, S²⁻) легко окисляются на инертном нерастворимом аноде.

4) Если в растворе находятся анионы кислородных кислот SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, а также F⁻, то на инертном аноде окисляются не эти анионы, а молекулы воды с выделением кислорода.

Очистка (рафинирование) меди

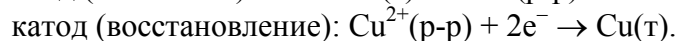
При электролизе водных растворов с использованием металлических электродов анод может окисляться, если его окислительный потенциал выше потенциала воды. Например, медь окисляется легче, чем вода. Свойство металлических электродов участвовать в окислительно-восстановительных реакциях находит применение в процессах очистки металлов от примесей или покрытия одних металлов другими.

Обычно медь в промышленности получают из сульфида меди по реакции:



Такая медь называется губчатой, она содержит до 1% примесей других металлов, главным образом железа, цинка, серебра и золота. Чтобы использовать медь для изготовления электротехнических изделий, проводят рафинирование (очистку) губчатой меди в электролизере (рис. 46). Анод делают из губчатой меди, катод из чистой меди. Электролитом служит водный раствор CuSO₄ с добавлением небольшого количества серной кислоты. При электро-

лизе медь анода растворяется, и чистая медь осаждается на катоде:



Золото и серебро окисляются труднее, чем медь, и в виде незначительных по массе частичек металлов собираются на дне электролизера. В растворе остаются ионы железа и цинка.

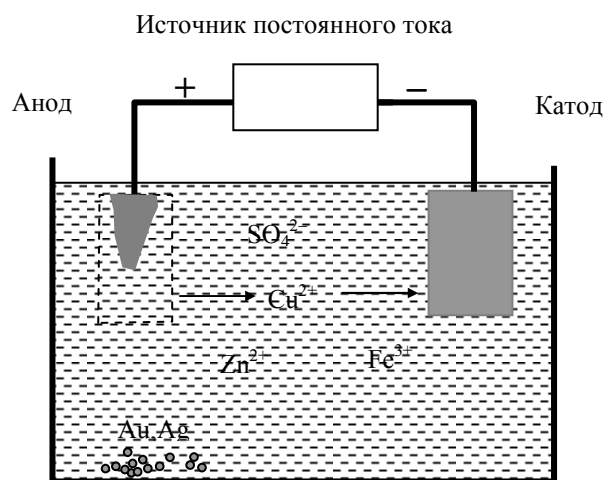


Рис. 46. Рафинирование меди

Покрывание одних металлов другими называется гальваническим покрытием или электроосаждением. При электроосаждении металл, который наносят на поверхность другого металла, выполняет роль анода. Например, если медные изделия покрывают слоем серебра, то анодом является серебряная пластина.

Краткий итог темы

1. Электролитами являются главным образом водные растворы солей, кислот, щелочей, а также расплавы солей. В отличие от металлов (электронная проводимость), электролиты проявляют ионную проводимость.

2. Сильные электролиты полностью распадаются в воде на ионы, слабые электролиты лишь частично диссоциируют на ионы при растворении в воде. Для сильного электролита степень диссоциации (α) равна или близка 1. Для слабых электролитов величина α существенно меньше 1.

3. Вода – слабый электролит. Ионное произведение воды (K_w) при 25 °С, равное произведению концентраций ионов водорода и гидроксид-иона $c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$, есть величина постоянная, равная 10^{-14} .

4. Концентрацию ионов водорода принято выражать водородным показателем $pH = -\lg C_{H^+}$. В кислой среде $pH < 7$, в щелочной $pH > 7$, в нейтральной $pH = 7$.

5. Ионные реакции, идущие с образованием нерастворимых в воде веществ, улетучивающихся газов или мало диссоциирующих соединений, являются необратимыми.

6. Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав химических соединений, называются окислительно-восстановительными. Важно знать, что окислители в химических реакциях присоединяют электроны, а восстановители отдают электроны.

7. Гидролиз солей изменяет pH среды. Соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями, при гидролизе создают щелочную среду; соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями, – кислую среду. Соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу не подвергаются.

8. Гальванические, топливные элементы и аккумуляторы служат источником электрической энергии. Они производятся в промышленных масштабах и служат ис-

точником энергии в электронных устройствах, в том числе на космических кораблях (топливные элементы), автомобилях (аккумуляторы).

9. В электролизерах электрическая энергия используется для получения вещества. Электролиз в промышленности используется для получения щелочных и щелочно-земельных металлов, алюминия, галогенов.

Термины для запоминания

Аккумуляторы – химические источники электрического тока многократного действия.

Водородный показатель pH определяет концентрацию ионов водорода в данной среде и вычисляется как $-\lg C_{H^+}$

Валентность численно равна количеству связей, образуемых элементом в соединении.

Гальванические элементы – химические источники электрического тока, предназначенные для однократного (непрерывного или прерывистого) действия.

Ионное произведение воды есть произведение концентраций ионов водорода и гидроксила $C_{H^+} C_{OH^-}$, равное $1 \cdot 10^{-14}$.

Константа диссоциации электролита определяется отношением произведения равновесных концентраций катионов и анионов к равновесной концентрации недиссоциированных молекул.

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав химических соединений.

Реакция гидролиза – это взаимодействие ионов солей с водой, изменяющее pH среды с электронейтральной на кислую или щелочную.

Реакция нейтрализации – взаимодействие кислоты с основанием с образованием соли и воды.

Степень диссоциации (α) – отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита.

Степень окисления – это условный воображаемый заряд атома в химическом соединении, который определяется, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

Стандартный электродный потенциал металла равен электродвижущей силе гальванического элемента, составленного из данного металлического электрода и стандартного водородного электрода. Ряд стандартных электродных потенциалов показывает, в какой последовательности восстанавливаются ионы металлов и окисляются простые вещества металлы.

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролизер – устройство, в котором электрическая энергия расходуется на проведение химической реакции.

Электролитами называются жидкие или твердые вещества, которые в расплаве или в растворе способны распадаться на положительно и отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы), способные перемещаться и проводить электрический ток.

Электролитическая диссоциация – химический процесс взаимодействия электролита с растворителем, сопровождающийся образованием гидратированных (сольватированных) ионов.

Вопросы для проверки знаний

1. В чем различие электролитов и неэлектролитов?
2. Какой процесс называют электролитической диссоциацией?
3. По какому признаку разделяют электролиты на сильные и слабые?

- Почему при растворении электролита раствор остается электро-нейтральным?
- Изменяется ли степень диссоциации слабого электролита при уменьшении его концентрации в воде?
- Можно ли утверждать, что на аноде всегда идут реакции окисления, а на катоде реакции восстановления?
- Какой вид проводимости (ионная или электронная) осуществляется в растворе электролита?
- Будет ли работать гальванический элемент без солевого мостика?
- Чем отличается электролизер от гальванического элемента?
- Какие два признака отличают электрохимическую реакцию от химической?
- Какое численное значение имеет степень окисления простых веществ?
- Гидролиз каких солей приводит к появлению в водном растворе ионов OH^- , ионов H^+ ?
- Почему соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, в растворе не подвергаются гидролизу?

Упражнения

- Для растворов следующих солей укажите реакцию среды:
а) сульфат калия; б) нитрат меди (II); в) хлорид цинка; г) силикат натрия. Напишите сокращенные ионные уравнения первой ступени гидролиза.
- При электролизе водного раствора NiSO_4 использованы платиновые электроды. На катоде выделился никель, на аноде – газообразный кислород. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, и объясните выделение этих продуктов.
- Среди водных растворов солей Li_2SO_4 , CuCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 выберите растворы, электролиз которых приводит к разложению воды.
- Напишите уравнения реакций, сопровождающих электролиз водного раствора хлорида цинка.
- Определите, какой газ выделился на катоде и аноде при электролизе водного раствора KCl .
- Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента
 $(-) \text{Ni} | \text{NiSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} (+)$,
 пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов.

ТЕМА 5 МЕТАЛЛЫ

Современной науке известно 111 элементов (включая полученные искусственно): 89 металлов и 22 неметалла.

Среди химических элементов на долю 8 элементов приходится ~ 99% массы земной коры (табл. 9).

Т а б л и ц а 9

Содержание основных элементов земной коры (по Ярошевскому)

Эле-мент	O	Si	Al	Fe	Ca	K	Na	Mg
мас. %	47.9	29.9	7.8	4.02	2.9	2.32	2.21	1.7

Остальные элементы составляют всего 1 мас.% земной коры (рис. 47).

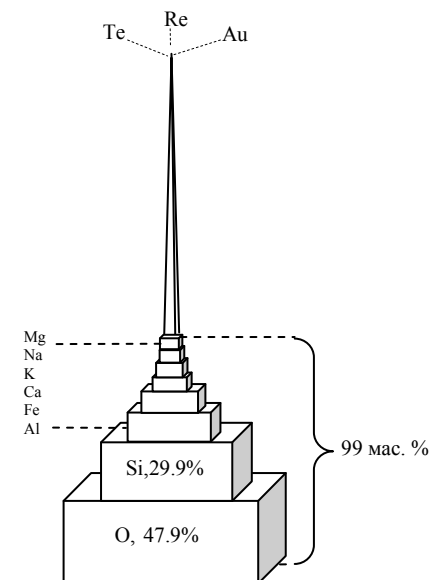


Рис. 47. Модель, демонстрирующая количественные соотношения химических элементов в земной коре (по Ярошевскому)

В табл. 10 приведены некоторые минералы горных пород.

Т а б л и ц а 10

Одна из химических классификаций минералов земной коры

Минералы	Примеры
Самородные элементы	Au, Ag, Cu, Pt, Pd, S
Сульфиды	FeS ₂ – пирит, PbS – галенит, CuFeS ₂ – халькопирит
Галогениды	CaF ₂ – флюорит, NaCl – галит (каменная соль), KCl – сильвин
Оксиды и гидроксиды	Fe ₃ O ₄ – магнетит, Fe ₂ O ₃ – гётит, Al(OH) ₃ – в составе боксита
Кислородсодержащие соли:	
-нитраты	NaNO ₃ – чилийская селитра
-карбонаты	CaCO ₃ – известняк, мел, мрамор, MgCO ₃ – магнезит
-сульфаты	CaSO ₄ ·2H ₂ O – гипс
-фосфаты	Ca ₅ [PO ₄] ₃ (Cl,F) – апатит
-силикаты и алюмосиликаты	Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄ – каолинит, Zr(SiO ₄) – циркон, K[AlSi ₃ O ₈] – ортоклаз, KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ – мусковит

Сырьем для получения металлов и неметаллов служат разнообразные руды (природные минеральные образования, залегающие в горных породах в концентрациях, экономически выгодных для их извлечения и переработки). Очень редко встречаются в горных породах самородные элементы неметаллы (алмаз, графит, S, Se, Te, As, Sb) и металлы (Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ir, Fe, Ta, Pb, Zn, Sn, Hg, Bi).

Технологические процессы переработки руд с целью извлечения металлов и придания им нужных свойств осуществляются металлургической промышленностью.

Металлы представлены *s*-, *p*-, *d*-, и *f*- элементами в периодической системе элементов. Они обладают электро-

проводностью, теплопроводностью, пластичностью и специфическим типом химической связи.

Металлическая связь – это химическая связь, обусловленная взаимодействием валентных электронов с положительно заряженными ионами металла. Внешние (валентные) электроны атомов относительно свободно перемещаются в металлическом кристалле. Фактически структуру кристалла металла следует рассматривать как гигантскую молекулу, в которой электронное облако внешних электронов охватывает положительно заряженные ионы металла и удерживает их в узлах кристаллической решетки.

Металлы, за исключением ртути (Hg), щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) и галлия (Ga), имеют высокую температуру плавления от нескольких сот до нескольких тысяч градусов и высокую плотность, превосходящую плотность воды в 2–20 раз. Отсюда можно сделать вывод, что электронное облако прочно связывает положительно заряженные ионы в кристаллической решетке металла.

Гигантская молекула-кристалл металла способна взаимодействовать с окружающей средой как целое и проявлять специфические физические и химические свойства.

5.1. Физические свойства металлов

Всем металлам присущи следующие физические свойства:

- а) *твердость* (кроме жидкой ртути Hg);
- б) *пластичность* (деформация под давлением), *ковкость* (изменение геометрической конфигурации при ударе);
- в) *электропроводность*;
- г) *теплопроводность*.

Указанные свойства объясняет модель кристаллической структуры металла (рис. 48). В любом виде пластической деформации (сжатие, удар, сдвиг) решающую роль в

сохранении кристаллической решетки играют валентные электроны. Вследствие своей подвижности они успевают переместиться в деформированной кристаллической решетке и удерживать ионы металла в новом положении.

Твердость в сочетании с пластичностью (рис. 48) выдвигает металлы на первое место в качестве конструкционных материалов. Большинство машин и механизмов изготавливаются из металлов и их сплавов.

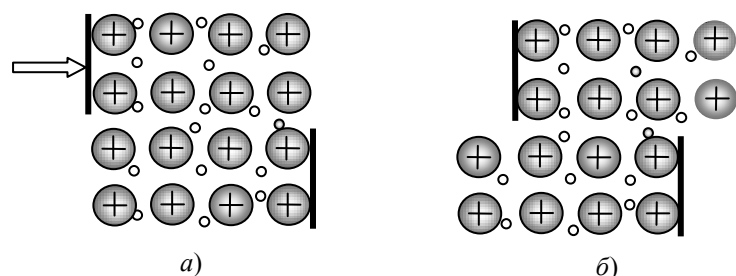


Рис. 48. Демонстрация твердости (а) и пластичности (б) кристаллической решетки металла. Электроны обозначены мелкими точками

Сочетание твердости с упругостью делает некоторые металлы и их сплавы незаменимым материалом, например в рессорах автомобилей. При нагрузке или ударах рессоры прогибаются, но не разрушаются. При уменьшении нагрузки они принимают первоначальную форму изгиба.

Электропроводность металлического проводника связана с направленным движением электронов при подключении металла к внешнему источнику электрической энергии. При отсутствии разности потенциалов электроны беспорядочно движутся в разных направлениях. При наложении разности потенциалов (рис. 49) осуществляется направленное движение электронов в кристалле металла от (-) к (+).

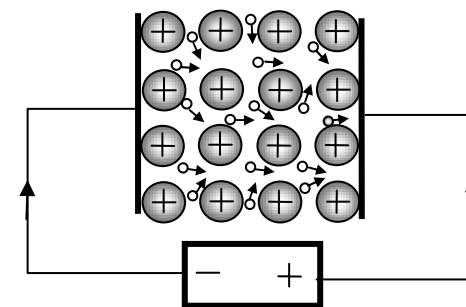


Рис. 49. Взаимодействие металла с внешним источником электрического тока. Стрелками показано направление движения электронов

Теплопроводность металла обеспечивают электроны, которые воспринимают энергию движения микрочастиц от нагревателя (рис. 50). Скорость хаотического движения электронов увеличивается и быстро распространяется по всему объему металла. Увеличивается также колебательное движение ионов в узлах кристаллической решетки.

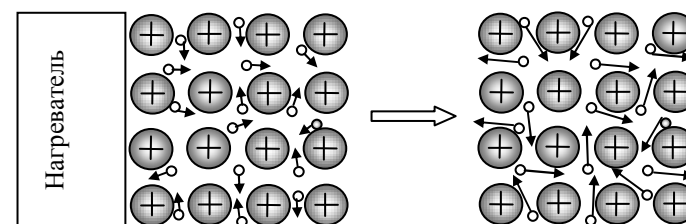


Рис. 50. Демонстрация теплопроводности металлов

5.2. Химические свойства металлов

Среди химических свойств металлов основным является способность отдавать валентные электроны, т.е. выступать в качестве восстановителя в окислительно-восстановительных реакциях.

Большие радиусы (r) атомов металлов (рис. 51) и небольшие значения энергии ионизации ($E_{и}$) по сравнению с

атомами неметаллов (рис. 52) объясняют высокие восстановительные свойства металлов в окислительно-восстановительных реакциях.

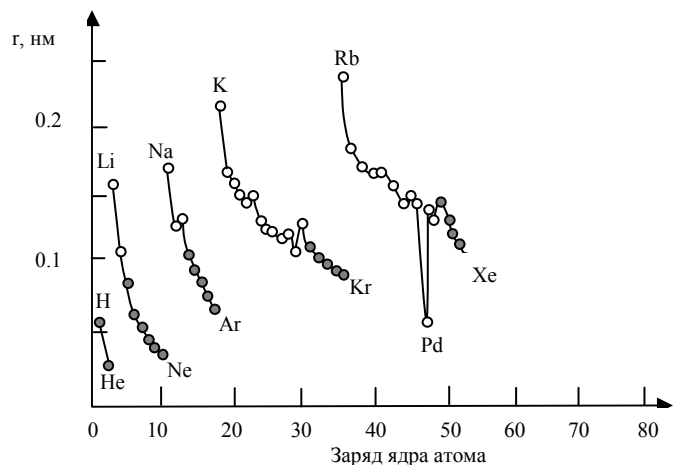


Рис. 51. Зависимость радиусов атомов от заряда ядра (приведены 1-5 периоды); светлыми точками выделены атомы металлов

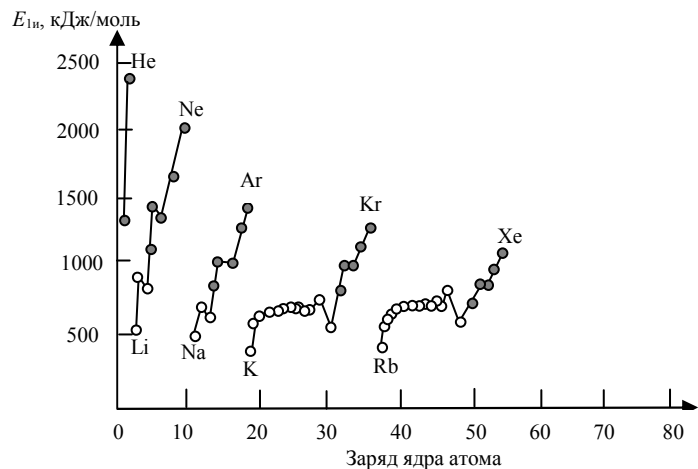


Рис. 52. Зависимость первой энергии ионизации атомов от заряда ядра (светлые точки – атомы металлов, темные – неметаллов)

На рис. 53 представлено положение металлов и неметаллов в периодической системе элементов. Вертикальными жирными стрелками указано направление уменьшения атомных радиусов в группах и периодах.

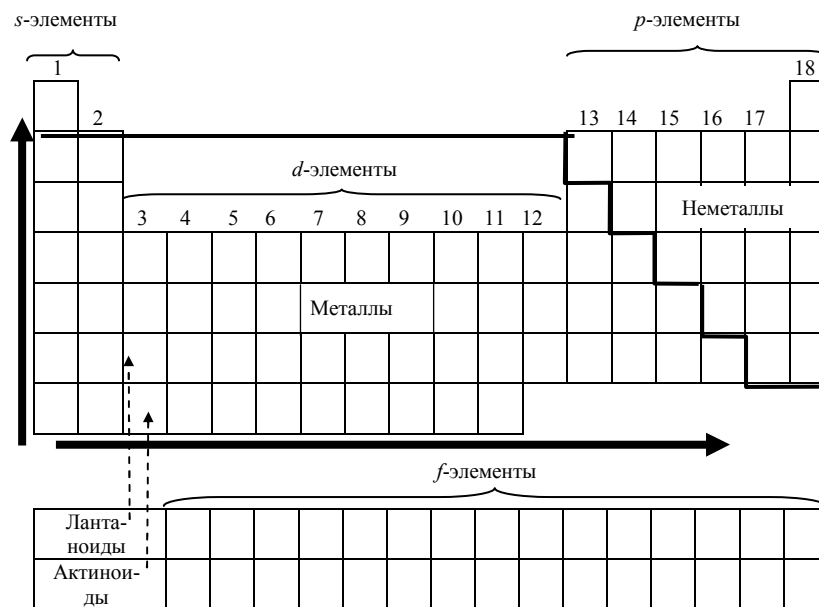


Рис. 53. Положение металлов и неметаллов в периодической системе элементов; пунктирными стрелками указано положение лантаноидов и актиноидов

Некоторые химические свойства металлов*

Реакции	s-элементы	p-элементы	d-элементы
С кислородом	окисляются быстро	окисляются медленно, покрываются защитной пленкой оксида	
С водой	реагируют бурно (за исключением Be и Mg)	реагируют медленно с холодной водой	
С сильными кислотами	реагируют бурно	реагируют с разбавленными и концентрированными растворами сильных кислот, исключение составляют концентрированные H ₂ SO ₄ и HNO ₃ , с которыми Fe не реагирует в результате пассивации. Концентрированные сильные кислоты перевозят в стальных цистернах.	
Степень окисления	+1 (щелочные) +2 (щелочноземельные) металлы	+3, +4, +5	+2, +3, +4 реже +5 и +6 высшая степень окисления Mn +7

* Среди всех металлов только золото не окисляется кислородом. Для него эта реакция термодинамически запрещена ($\Delta G_T^0 > 0$)

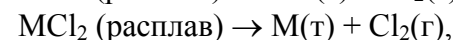
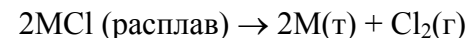
5.3. Металлы s-элементов

Металлы s-элементов входят в состав 1 и 2 групп периодической системы. Атомы s-элементов имеют электронную конфигурацию ns^1 (1 группа) и ns^2 (2 группа). Они проявляют наибольшую реакционную способность в окислительно-восстановительных реакциях, выполняя функцию восстановителя (доноров электронов). Завершается 1 группа элементов францием Fr. С него начинается седьмой период. Франций более реакционноспособный восстановитель, чем цезий, но недоступен в силу своей не-

устойчивости (радиоактивный элемент). Период полураспада самого долгоживущего изотопа ${}^{223}_{87}\text{Fr}$ составляет всего 22 минуты.

Щелочные (Li, Na, K, Cs) и щелочноземельные металлы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) проявляют высокую реакционную способность, поэтому не встречаются в свободном виде. Основными минералами горных пород являются хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, например, галит NaCl, гипс CaSO₄·2H₂O, доломит CaCO₃·MgCO₃.

Из-за высокой реакционной способности металлов 1 и 2 групп для их получения используется электрохимический метод восстановления металлов из солей (электролиз):



где M – металл 1 или 2 группы периодической системы.

Металлический магний также получают восстановлением оксида углеродом, а кальций алюмотермическим методом восстановления. Для бария основным методом получения является алюмотермическое восстановление оксида.

Щелочные и щелочноземельные металлы имеют разнообразное применение. В качестве примеров приведем промышленное использование двух металлов – лития и магния.

Литий Li используют в производстве анодов для химических источников тока на основе неводных и твердых электролитов, а также как компонент легких сплавов с магнием и алюминием. Расплавленный металлический литий ($T_{\text{пл.}}=180.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) является одним из возможных теплоносителей в ядерных реакторах.

Магний Mg в основном применяется для приготовления магниевых сплавов (MgAl), а смесь магниевых по-

рошка с окислителем используется для приготовления осветительных и зажигательных составов.

5.4. Металлы *p*-элементов

Металлы *p*-элементов входят в состав 13 – 16 групп периодической системы. Электронная конфигурация атомов *p*-элементов изменяется от ns^2p^1 (13 группа) до ns^2p^4 (16 группа).

Среди металлов *p*-элементов рассмотрим алюминий Al, олово Sn и свинец Pb.

Алюминий Al по объему промышленного производства уступает только железу. Так же, как и элементы 1 и 2 группы алюминий проявляет высокую реакционную способность, поэтому в природе встречается только в виде химических соединений.

Основные минералы для получения алюминия: боксит – смесь соединений, основным компонентом которой является гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ и нефелин $Na[AlSiO_4]$.

Несмотря на высокую реакционную способность металлического алюминия, чистый алюминий и его сплавы широко используются в машиностроении, строительстве, в пищевой промышленности. На воздухе алюминий покрывается тонкой (прочной и плотной) защитной оксидной пленкой Al_2O_3 , и это его важное достоинство. Она предохраняет металл от окисления и делает его коррозионно-стойким.

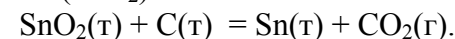
Электролиз – основной процесс промышленного получения алюминия. Исходным веществом служит глинозем – оксид алюминия Al_2O_3 , получаемый из боксита (см. рис. 44, стр. 92). Глинозем растворяют в расплавленном криолите Na_3AlF_6 , чтобы понизить температуру расплава до 960 – 970 °С.

Суммарная реакция электрохимического процесса:



Металлический алюминий используется главным образом в виде алюминиевых сплавов, например сплава дюраль (92 – 94% Al, 3.5 – 4 % Cu, 0.1 – 1% Mg, примерно столько же Mn, Fe, Si). Дюраль – конструкционный материал в авиастроении, строительстве, машиностроении. Чистый алюминий в виде фольги используется как упаковочный материал. Широкое применение находит алюминий в электротехнике (электрические провода).

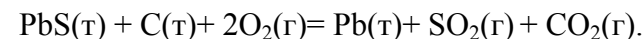
Олово Sn стало известно человеку примерно в то же время, что и медь – около 7 тысяч лет назад. Оно не встречается в самородном виде, но еще в древности люди научились восстанавливать олово углем в раскаленных печах из *касситерита* (SnO_2):



Олово – серебристо-белый металл, $T_{пл.} = 239.9$ °С. Из него изготавливали посуду. Сплавом меди с оловом (бронзой) пользовались тысячелетия до тех пор, пока не научились выплавлять при высокой температуре железо из железных руд.

В настоящее время, как и в древности, олово используется в качестве добавки к меди для получения бронзы, а в смеси с медью и цинком для получения латуни. Значительное количество олова идет на изготовление защитных покрытий различных металлов, в том числе железа.

Свинец Pb – мягкий металл синевато-серого цвета. Во влажном воздухе он покрывается пленкой оксида свинца. Один из минералов – *свинцовый блеск* (сульфид свинца PbS) напоминает своим блеском и цветом золото. Прокаливанием его в смеси с углем в печи при 500-600 °С получают чистый металл:



В Древнем Риме из свинца были сделаны трубы знаменитого римского водопровода.

В настоящее время свинец используют для получения свинцовых аккумуляторов, свинцом покрывают провода и кабели. Экраны из свинцовых пластин служат надежной защитой от радиоактивного излучения. В военной технике свинец используют для изготовления сердечников пуль.

5.5. Металлы *d*-элементов

Металлы *d*-элементов входят в состав 3 – 12 групп периодической системы. Электронная конфигурация атомов *d*-элементов изменяется от $(n - 1)d^1s^2$ (3 группа) до элементов 12 группы – $(n - 1)d^{10}s^2$.

Среди металлов *d*-элементов рассмотрим медь Cu, благородные металлы (золото Au, серебро Ag, платину Pt), получившие свое название благодаря своей химической стойкости и красивому внешнему виду, а также железо Fe, которое по масштабам промышленного производства и потребления в качестве конструкционного материала, занимает первое место. Железо – один из самых распространенных элементов среди металлов земной коры, уступает первенство лишь алюминию.

Медь Cu известна с глубокой древности также, как золото и серебро. Самородная медь встречается редко. Однако известны самородки массой в несколько тонн и даже в несколько десятков тонн. В Северной Америке была найдена медная глыба весом 420 тонн.

Медь – розовато-красный металл, покрывающийся со временем на воздухе зеленоватой пленкой основного карбоната меди $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Самые древние металлические изделия были изготовлены из самородной меди без применения плавильных печей, посредствомковки кусков металла. Позднее в печах при высокой температуре получали бронзу – сплав меди с оловом. Из бронзы изготавливали почти все необходимые человеку инструменты и

оружие в течение нескольких тысяч лет. Этот период в жизни человека носит название бронзового века.

В наше время медь широко используется для изготовления электропроводов. Она (как серебро и золото) обладает наивысшей электропроводностью среди металлов. В виде фольги медь применяют в радиоэлектронике. Из сплавов меди и его сплавов изготавливают художественные изделия.

Золото Au с древних времен – всеобщий эквивалент в товарном обмене. Больше золотые запасы страны свидетельствуют об эффективности ее экономики.

Золото относится к рассеянным элементам. В древности человек находил его в виде мельчайших крупиц среди кварцевого песка, вымытого водным потоком из рудных месторождений, расположенных по берегам рек. Иногда в кварцевых жилах обнаруживались самородки массой до нескольких десятков килограммов.

Золото – желтый металл, один из немногих, который не окисляется кислородом воздуха. Значительная доля золота хранится в банках в виде слитков. Очень много золота идет на изготовление ювелирных изделий, изготовление электрических контактов и проводов, изделий микроэлектроники.

Платина Pt так же как золото и серебро, встречается в самородном виде, а также в виде сплавов с платиновыми металлами (рутений Ru, осмий Os, родий Rh, иридий Ir, палладий Pd). Основная область применения платины и металлов платиновой группы – катализаторы гидрирования, окисления органических соединений, а также дожигания выхлопных газов автомобильных двигателей. Они применяются в топливных элементах, для изготовления термопар, химически стойкой посуды и электрических контактов.

Серебро Ag в самородках встречается значительно реже, чем золото. Самородки серебра обычно покрыты черным налетом сульфида серебра Ag₂S. В серебряных рудниках встречается как самородное серебро, так и его сплавы с медью и золотом, а также сульфиды и галогениды серебра.

Серебро – белый блестящий металл, используется при изготовлении контактов в электротехнических устройствах, припоев, проводящих слоев в радиоэлектронике, для изготовления серебряно-цинковых аккумуляторов, оксидно-серебряных элементов питания часов, катализаторов дожига выхлопных газов в автомобилях. Серебро применяется для изготовления ювелирных изделий, монет, столовой посуды. Оно обладает бактерицидным действием. Вероятно, это его свойство явилось причиной того, что командный состав войска Александра Македонского не пострадал от кишечных заболеваний во время похода в Индию, так как пользовался серебряной посудой, а не оловянной, которую использовали простые воины.

Столовое серебро сохраняет свой привлекательный цвет и блеск, но требует ухода. Серебряный предмет надо вымыть сразу после еды. Ложка, испачканная майонезом или яичным белком, со временем чернеет. Причиной почернения является сера, содержащаяся в белке, которая приводит к образованию сульфида серебра на поверхности металла.

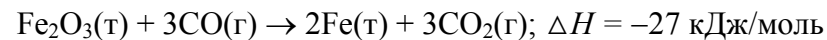
Железо Fe в горных породах встречается в виде железных руд, имеющих промышленное значение. Совокупность таких показателей как технология извлечения из руд, физические, механические, химические свойства, ставит железо на первое место среди всех металлов. Чугун и сталь в машиностроении и во многих других сферах деятельности являются главным конструкционным материалом.

Среди минералов горных пород наибольшее значение имеют *магнетит* Fe₃O₄, или магнитный железняк, Fe₂O₃ – *гематит* или красный железняк, Fe₂O₃·nH₂O – лимонит или *бурый железняк*, *пирит* FeS₂ – основное сырье для производства железа и серной кислоты.

Огромные запасы железа находятся на океанском дне в виде гидратированных оксидов железа и марганца (железо-марганцевые конкреции). Очень редко железо встречается в самородном виде. Самородное железо образуется в результате восстановления руды при подземном горении каменного угля. Иногда на Землю падают железные метеориты. Метеоритное железо в древности использовали для изготовления оружия и ювелирных изделий. У русского царя Александра I была шпага, сделанная из метеоритного железа.

России, располагающей громадной территорией, требуется много чугуна и стали. Сталь нужна для прокладки железнодорожных путей сообщения (общая длина превышает 200 тыс. км). Для прокладки нефте- и газопроводов на расстояния, измеряемые тысячами километров, требуются стальные трубы большого диаметра. На строительстве мостов, зданий и сооружений, станков, военных и гражданских судов, танков, подводных лодок, сельскохозяйственной техники, автомобилей и многого другого расходуются сталь и чугун.

Получают железо (чугун) в доменном процессе восстановлением оксида железа оксидом углерода (II):

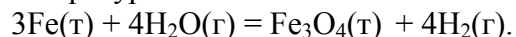


Содержание в чугуне углерода около 4 мас.%. Примесь углерода делает чугун твердым, уменьшает пластичность, снижает температуру плавления металла.

Значительная часть чугуна перерабатывается в сталь (железо, содержащее менее 1.7 мас.% углерода). Стали делятся на углеродистые и легированные. *Легирование* –

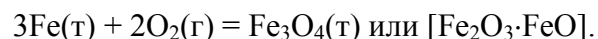
введение примесных элементов (V, W, Cr, Mo, Si, Ti и др.) для придания металлу определенных свойств. Само название сталей говорит о сфере их применения: жаропрочные, коррозионностойкие (нержавеющие), конструкционные (обладающие высоким пределом упругости), быстрорежущие (обладающие высокой прочностью).

Пары воды медленно реагируют с железом и его сплавами при температурах выше 650 °С:

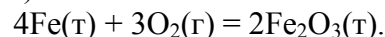


Такие температуры реализуются в паровых турбинах электростанций.

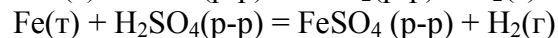
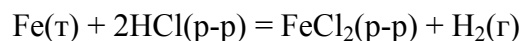
На воздухе при комнатной температуре из-за присутствия кислорода и водяных паров железо медленно ржавеет. На поверхности металла образуются оксиды двух- и трехвалентного железа:



При нагревании железа на воздухе также образуется оксид железа (III):



Неорганические кислоты «растворяют» железо. Именно так ведут себя соляная и разбавленная серная кислоты:



При растворении железа в 40 % HNO_3 и в 70 % H_2SO_4 идет окислительно-восстановительная реакция с образованием соли железа (III):



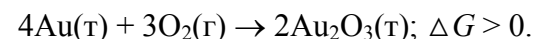
Концентрированная азотная и серная кислоты с железом при комнатной температуре не реагируют, они пассивируют металл. Пассивность металла означает его повышенную стойкость против коррозии в условиях, когда реакция термодинамически разрешена. Механизм пассиви-

вирующего действия кислот на железо и другие металлы надежно не установлен, но практически успешно используется. Например, перевозка концентрированных серной и азотной кислот осуществляется в стальных железнодорожных цистернах.

5.6. Коррозия металлов. Защита от коррозии

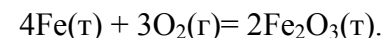
Разрушение металла, превращение его в оксид, гидроксид или соль в окислительно-восстановительных реакциях с соединениями окружающей среды называется коррозией металла. Когда мы говорим о коррозии металлов, то прежде всего имеем в виду коррозию железа и его сплавов. Железо производится и используется в качестве основного конструкционного материала в количествах, превосходящих все другие металлы. Примерно десятая часть производимого в год металла идет на восполнение потерь, связанных с коррозией.

Как только металл выделяется в чистом виде из руды, он немедленно начинает окисляться кислородом воздуха. Исключение составляет золото. Для него реакция окисления кислородом термодинамически запрещена:



Химическая коррозия металла происходит при непосредственном контакте металла с окислителем. Окислителями выступают многие соединения и в первую очередь кислород.

Металлы, соприкасающиеся с воздухом, особенно при высокой температуре, подвергаются *газовой коррозии*. Так происходит окисление железа:



На поверхности железа образуется рыхлая пленка оксида, которая не защищает металл от дальнейшего окисления.

На поверхности таких металлов, как Be, Al, Ti, Cr, Ni, Cu, Zn и др., образуется тонкая и прочная пленка оксида, препятствующая дальнейшему окислению металла.

Электрохимическая коррозия – это разрушение металла в окислительно-восстановительной реакции в микрогальваническом элементе, возникающем на поверхности металла. Капли воды на поверхности металла способствуют возникновению электрохимической коррозии (рис. 54). Ионы железа Fe^{2+} переходят с поверхности металлической кристаллической решетки в водный раствор в зоне, которая соответствует аноду:

анод (окисление железа): $2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$.

Избыток электронов, возникший в металле, устремляется к участку поверхности металла, выполняющему функцию катода. Происходит восстановление кислорода, растворенного в воде:

катод (восстановление): $O_2 + 2H_2O(ж) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(p-p)$.

В капле раствора идет следующая реакция:

$2Fe^{2+}(p-p) + 4HO^-(p-p) \rightarrow 2Fe(OH)_2(т)$.

Гидроксид железа (II) окисляется кислородом, растворенным в воде, и превращается в гидроксид железа (III) буро-красного цвета:

$4Fe(OH)_2(т) + O_2 + 2H_2O(ж) \rightarrow 4Fe(OH)_3(т)$.

Последний разлагается до оксида железа (III):

$2Fe(OH)_3(т) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (бурый осадок) + $2H_2O(ж)$.

Появление на поверхности металла ржавчины в виде небольших буро-коричневых точек является результатом действия на данном участке микрогальванического элемента.

Ржавление происходит на любом доступном каплям воды участке металлической поверхности. Под каплей постепенно уменьшается толщина стенки металла и образуется лунка. Вероятность попадания влаги в образовав-

шуюся лунку возрастает, и ржавление продолжается до полного разрушения данного небольшого участка металла.

Защита железа от коррозии осуществляется:

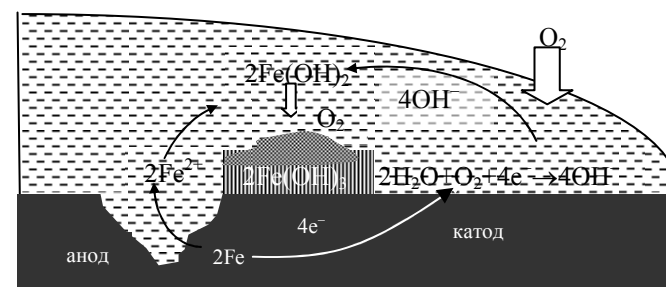


Рис. 54. Электрохимическая коррозия железа

1) покрытием металла красками, грунтовками по ржавчине. В последнем случае к водной поливинилацетатной дисперсии добавляют небольшое количество NaH_2PO_4 . Образующееся при взаимодействии NaH_2PO_4 с ржавчиной фосфорнокислое железо $Fe(H_2PO_4)_3$ не растворяется в воде и выполняет функцию защитного покрытия, предотвращающего дальнейшее ржавление металла.

2) покрытием железа цинком (цинкованная листовая сталь используется в автомобилестроении, а также как кровельный материал), оловом (белая жечь – листовая сталь, покрытая слоем олова, широко используется при изготовлении консервных банок), хромом. Указанные покрытия образуют при взаимодействии с кислородом воздуха прочную тонкую оксидную пленку, которая защищает железо от коррозии.

3) легированием, например получением сплава железа, содержащего 18 мас.% никеля и 8 мас.% хрома (нержавеющая сталь). Предотвращение ржавления стали проис-

ходит по тому же принципу, что и при покрытии железа хромом.

4) катодная или электрохимическая защита широко используется для предотвращения коррозии стальных трубопроводов, по которым перекачивается нефть и природный газ (рис. 55).

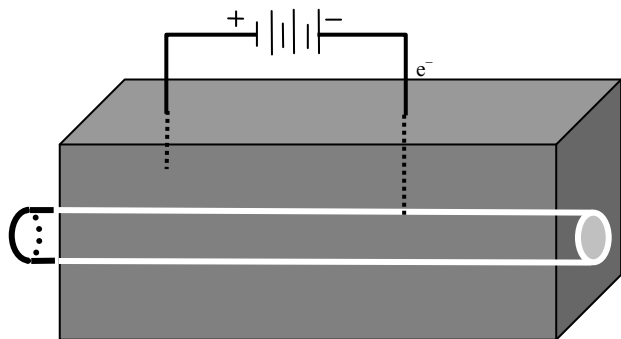


Рис. 55. Электрохимическая (катодная) защита стального трубопровода

При катодной защите стальной трубопровод подсоединяется к катоду источника постоянного тока и на металле возникает отрицательный заряд. Он затрудняет переход положительно заряженных ионов железа в раствор.

5.7. Металлы f -элементов

Металлы f -элементов включают: лантаноиды и актиноиды – элементы 6 и 7 периодов, в атомах которых заполняются соответственно $4f$ - и $5f$ -орбитали.

Среди металлов f -элементов рассмотрим уран U и плутоний Pu, точнее радионуклид ${}_{90}^{239}\text{Pu}$, получаемый в ядерных реакторах при длительном облучении нейтронами урана-238.

Уран изменил жизнь человечества в середине XX в. Группой физиков во главе с Э. Ферми был запущен пер-

вый атомный реактор в Чикаго в 1942 г. в период Второй мировой войны. А в 1945 г. американцами были сброшены атомные бомбы на японские города Хиросима и Нагасаки.

Перед человечеством возникла реальная угроза погибнуть в ядерной катастрофе в случае применения ядерного и термоядерного оружия в военном конфликте.

Важнейшими рудами урана являются настуран U_3O_8 , и уранинит $(\text{U},\text{Th})\text{O}_2$. В рассеянном виде в толще земной коры содержатся, главным образом радиоактивные соединения урана U, тория Th и калия K.

Отступление. Ядра атомов химических элементов, содержащие 84 и более протонов, неустойчивы и самопроизвольно распадаются. Все элементы периодической системы, начиная с полония Po (заряд ядра 84) и завершающим 7 период элементом с зарядом ядра 118, состоят исключительно из радиоактивных нуклидов (*nuclear-ядро*).

Радиоактивный распад (радиоактивность) – самопроизвольное превращение нестабильных атомных ядер в ядра других элементов, сопровождающийся излучением α -, β -частиц, рентгеновского или γ -излучения.

Распад радиоактивных химических элементов не зависит от состава химических соединений, в которых они находятся. Лишь состав ядер, скорость и вид радиоактивного распада отличают радионуклиды.

α -Распад сопровождается выбросом из радиоактивного ядра α -частицы (ядра атома гелия). Рассмотрим силы, которые обеспечивают устойчивость атомного ядра. Кулоновское отталкивание, существующее между протонами в ядре, стремится его разрушить. Однако существует *обменное* или *сильное взаимодействие*, которое удерживает вместе нуклоны (*нуклоны* – частицы атомного ядра – протоны и нейтроны), и противодействует кулоновскому отталкиванию. Обменное взаимодействие между нуклонами действует на расстоянии 10^{-15} м, соответствующему размеру атомного ядра.

Чтобы понять, как обменное взаимодействие может удерживать вместе нуклоны, воспользуемся следующей моделью. Представим, что два человека должны удерживать большой круглый и тяжелый камень (В.И. Григорьев и Г.Я. Мякишев «Силы в природе»). По условию камень нельзя бросать на пол и невозможно нести вдвоем. Приходится его передавать друг другу поочередно. Для этого несущие камень должны всегда быть вместе, не отрываясь друг от друга. Нечто подоб-

ное происходит в атомном ядре. Протоны и нейтроны обмениваются энергией (π -мезонами). Обмен нуклонов энергией обеспечивает важное качество – устойчивость ядра. Однако устойчивость ядра резко падает, когда количество нейтронов и протонов превышает 200 частиц. Часть протонов и нейтронов может выйти за пределы размеров ядра (10^{-15} м). Тогда неизменно присутствовавшее кулоновское отталкивание становится определяющим фактором. Так происходит, например радиоактивный (α -распад) урана-238 (рис. 56), сопровождающийся испусканием ядер атомов гелия:

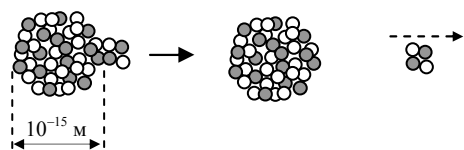
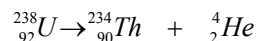
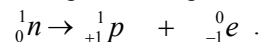
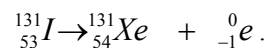


Рис. 56. Радиоактивный распад с испусканием из материнского ядра α -частицы (ядра атома гелия)

β^- -Распад. В отличие от протона ${}_1^1p$ (или p^+) – стабильной частицы, среднее время жизни свободного нейтрона ${}_0^1n$ (верхний индекс соответствует массовому числу, нижний – заряду частицы) составляет всего 15.3 мин. Затем он распадается на протон p^+ и электрон e^- (масса электрона почти в 2000 раз меньше массы протона, поэтому верхний индекс у электрона условно принимаем равным нулю):



В составе стабильных атомных ядер нейтроны устойчивы благодаря обменному взаимодействию. В радионуклиде существует вероятность распада нейтрона на протон с испусканием из ядра электрона. Так происходит β^- -распад. Например, образующиеся в атомном реакторе радионуклиды йода-131 распадаются:



Возможны и другие виды радиоактивного распада (*позитронный* и *K-захват*), которые здесь не обсуждаются.

Любой из видов радиоактивного распада ядер сопровождается выделением энергии, носителем которой являются не только движущиеся с высокой скоростью α - и β -частицы, но и поток электромагнитного γ -излучения. Радиоактивное излучение представляет опасность для живых систем, особенно если его энергия превышает естественную радиоактивность природной среды.

5.8. Ядерные реакции

Ядерные реакции осуществляются при бомбардировке атомного ядра нейтронами, протонами, электронами или ядрами других элементов, сопровождающиеся изменением состава ядер. Если радиоактивный распад осуществляется самопроизвольно, то ядерные реакции происходят при воздействии на ядро извне. Реакция деления атомных ядер используется для получения энергии на атомных электростанциях и в различных видах ядерного оружия. Практическое значение имеют три радионуклида ${}_{92}^{238}\text{U}$, ${}_{92}^{235}\text{U}$ и ${}_{94}^{239}\text{Pu}$. Последний иногда называют оружейным плутонием. Схема ядерного деления, сопровождающаяся выделением энергии в форме теплоты и электромагнитного излучения, представлена на рис. 57.

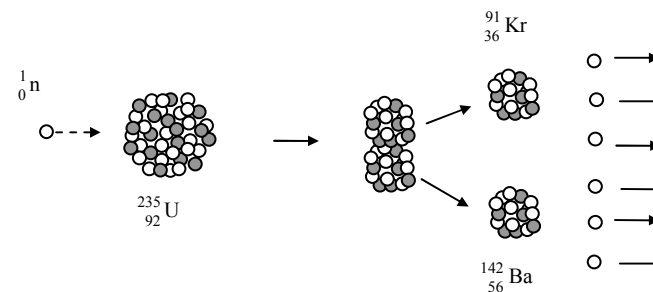
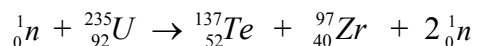


Рис. 57. Цепная реакция деления урана-235. Деление одного ядра под действием нейтрона сопровождается выделением нескольких нейтронов, которые в свою очередь вызывают деление новых ядер урана-235

Уран-235 делится различными способами, например, возможно такое деление:



Делящегося металла должно быть такое количество и его атомы должны быть на таком расстоянии, чтобы нейтроны имели возможность, сталкиваясь с ядрами, продолжить цепное деление.

Атомная бомба

В атомной бомбе атомный взрыв достигается двумя способами (рис 58).

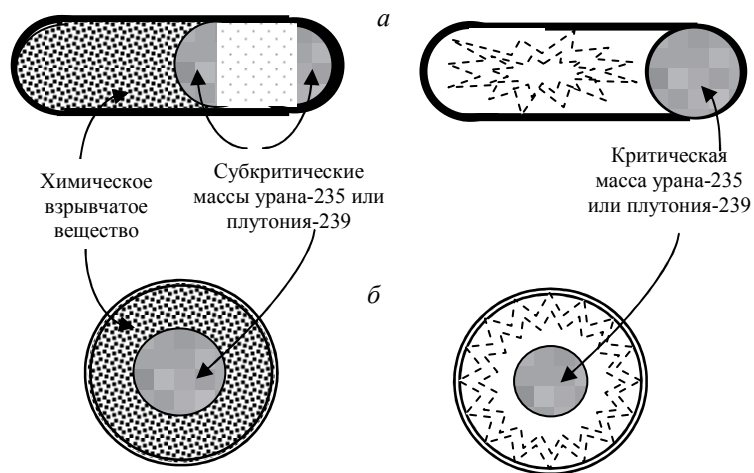


Рис. 58. Схема устройства атомной бомбы (по Э. Дж Холлу «Радиация и жизнь»)

В одном случае заряд бомбы состоит из двух субкритических масс радиоактивного вещества, урана-235 или плутония-239. Когда массы уранового заряда соединяются практически мгновенно вместе, образуется критическая масса металла. В таком количестве массы происходит неконтролируемая цепная ядерная реакция деления – атомный взрыв (рис. 58, а). В случае атомного заряда, представлен-

ного на рис. 58, б, критическая масса достигается при сжатии урана или плутония.

Размер атомных бомб, сброшенных на японские города, невелик. Одна из них («Малыш») была длиной 3,1 м и диаметром 70 см, содержала урановый заряд. Другая («Толстяк») имела длину 3.2 м и диаметр 1.5 м и содержала плутониевый заряд. Атомными бомбами было уничтожено население и здания двух городов (Хиросима и Нагасаки). Оставшиеся в живых люди подверглись радиоактивному облучению.

Атомная электростанция

Атомная электростанция работает в условиях контролируемой и управляемой цепной реакции деления урана-235, идущей в ядерном реакторе. В отличие от атомной бомбы, в которой делящимся веществом является металлический уран-235 или плутоний-239, в ядерном реакторе используется оксид урана UO_2 , содержащий изотопы: уран-238 (~ 97%) и уран-235 (~ 3%).

Делящимся веществом является уран-235. Каждый акт деления сопровождается выделением энергии. Температура повышается в результате увеличения скорости разлетающихся продуктов (осколков деления). Масса образовавшихся продуктов деления лишь немного меньше массы исходного делящегося урана-235. Уменьшение массы сопровождается выделением эквивалентного исчезнувшей массе количества энергии в форме теплоты и электромагнитного излучения.

В соответствии с законом сохранения массы-энергии:

$$E = mc^2,$$

можно оценить количество энергии, которое выделяется в ядерной реакции деления. Уменьшение массы вещества на 1 г эквивалентно выделению энергии в количестве:

$$E = mc^2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг } (3 \cdot 10^8)^2 \text{ м}^2 \text{ с}^{-2} = 9 \cdot 10^{13} \text{ Дж.}$$

Для сравнения такое же количество энергии в форме теплоты выделится при сжигании 3000 т каменного угля, содержащего 93 мас.% углерода:

$$C(T) + O_2(г) \rightarrow CO_2; \Delta H = -393.5 \text{ кДж/моль.}$$

$$m = \frac{9 \cdot 10^{13} \text{ Дж} \cdot 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{393.5 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0.93} = 3 \cdot 10^9 \text{ г} \text{ или } 3000 \text{ т.}$$

Отступление. Чтобы иметь представление о современной атомной электростанции, рассмотрим некоторые особенности ее устройства (рис. 59).

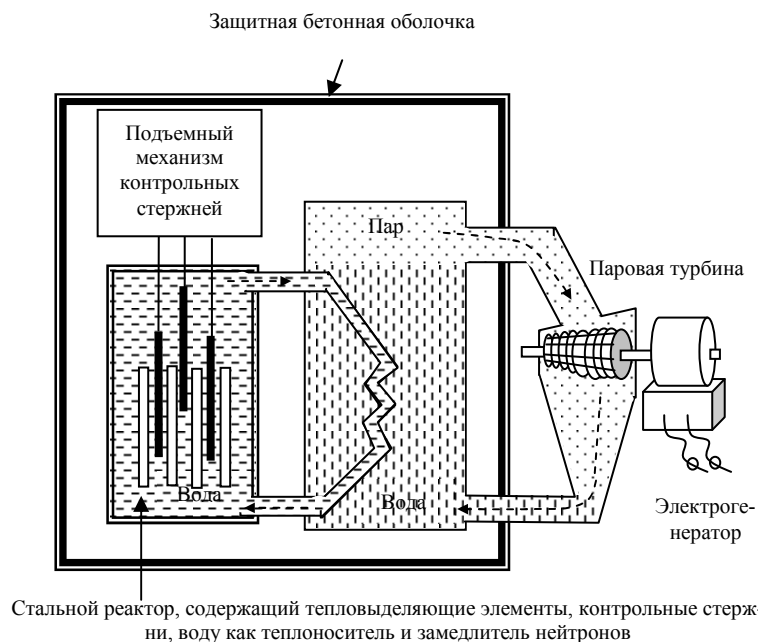


Рис. 59. Схема реактора атомной электростанции

Стальной реактор высотой 21 м и шириной 9 м с толщиной стенок 20 см закрыт бетонной защитной оболочкой, исключаяющей выход потока нейтронов и γ -излучения в окружающую среду. Внутри реактора располагаются тепловыделяющие элементы и стержни управления и защиты. Реактор заполнен водой – замедлителем быстрых ней-

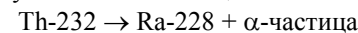
тронов (медленные нейтроны вызывают деление урана-235). Вода выполняет также функцию теплоносителя.

Тепловыделяющие элементы (твэлы) длиной 3.7 м представляют собой герметично закрытые трубки диаметром 10 мм из сплава циркония, заполненные таблетками (размером с наперсток) оксида урана UO_2 . Всего в реактор помещают массу ядерного топлива, содержащуюся в 40 000 – 50 000 стержней. В такой массе осуществляется самоподдерживающаяся цепная реакция деления.

Контрольные стержни из самария Sm, европия Eu или гадолиния Gd (f -элементы) предназначены для поддержания стационарной работы ядерного реактора. Они захватывают медленные нейтроны и не позволяют развиваться неконтролируемому цепному делению урана-235 и перегреву ядерного реактора. В случае аварийной ситуации или при остановке реактора для замены отработанных твэлов контрольные стержни погружают в пространство между твэлами для полного поглощения нейтронов.

При эксплуатации атомных электростанций существуют проблемы, связанные с авариями. Такие аварии произошли в США (1979 г.) и в СССР (крупнейшая авария на Чернобыльской АЭС, 1986 г.). Существуют серьезные проблемы с переработкой и хранением радиоактивных отходов, большинство из которых (после выделения из отходов урана и плутония) имеют период полураспада не превышающий 30 лет.

Период полураспада $t_{1/2}$ – время, необходимое для превращения половины любого заданного количества вещества. Скорость распада радиоактивного вещества подчиняется уравнению реакции первого порядка. Например, радиоактивный распад каждого ядра тория-232 сопровождается испусканием α -частицы:



Специальное устройство (счетчик Гейгера) позволяет регистрировать α -частицы и измерять скорость радиоактивного распада:

$$v = -\frac{dN}{dt} \text{ или } -\frac{dN}{dt} = kN.$$

$$-\frac{dN}{N} = kdt.$$

При интегрировании получаем: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N}$,

где N_0 – исходное число ядер тория-232 в момент времени $t = 0$; N – число ядер, не распавшихся по истечении времени t ; k – константа радиоактивного распада

Так как $t = t_{1/2}$, если $N = N_0/2$, то между константой скорости радиоактивного распада и периодом полураспада существует следующее соотношение:

$$k = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{N_0}{N_0/2} \text{ или } t_{1/2} = 0.693/k.$$

Период полураспада тория-232 можно определить, не дожидаясь, когда распадется половина ядер радионуклида. Например, если счетчик Гейгера регистрирует 57 α -частиц, испускаемых в минуту образцом, содержащим 10^{-6} моль соединения тория-232, то

$$\begin{aligned} v &= kN_0 \\ 57 &= k \cdot 10^{-6} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}, \text{ где } 6.02 \cdot 10^{23} \text{ – число Авогадро} \\ k &= 9.468 \cdot 10^{-17} \text{ мин}^{-1} \\ t_{1/2} &= 0.693/9.468 \cdot 10^{-17} \text{ мин или } 1.4 \cdot 10^{10} \text{ лет.} \end{aligned}$$

Практика эксплуатации ядерных реакторов показала, что атомная электростанция мощностью 1000 МВт потребляет в год 175 т урана. Такой же мощности тепловая электростанция сжигает 2 млн т угля.

Краткий итог темы

1. В земной коре встречаются все химические элементы (за исключением искусственно синтезированных), но основными являются 8 элементов. На долю O, Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg приходится почти 99 мас.% земной коры.

2. Структура кристалла металла рассматривается как гигантская молекула с подвижным электронным облаком, удерживающим положительно заряженные ионы металла в узлах кристаллической решетки (металлическая связь).

3. Металлы проявляют высокую электропроводность и теплопроводность, обусловленную подвижными электронами.

4. Среди химических свойств металлов основным является способность отдавать валентные электроны в окислительно-восстановительных реакциях и переходить в ионное состояние в оксидах, основаниях и солях.

5. Железо среди металлов является основным конструкционным материалом.

6. Алюминий, медь – основные электропроводящие материалы, а металлы платиновой группы самые коррозионностойкие материалы.

7. Атомная энергетика основана на двух металлах из группы f -элементов: уране U и плутонии Pu. Уран и плутоний служат источником энергии, выделяющейся в результате деления ядер элементов в реакторах атомных электростанций или в атомных бомбах.

Термины для запоминания

Коррозия металла – разрушение металла, превращение его в оксид, гидроксид или соль в окислительно-восстановительных реакциях с соединениями окружающей среды.

Легирование – придание металлу коррозионной стойкости, высокой упругости и прочности путем введения в состав железа небольших количеств таких элементов, как V, W, Cr, Mo, Si, Ti.

Металлическая связь – вид химической связи, обусловленный взаимодействием валентных электронов с положительно заряженными ионами металла.

Пассивность металла – повышенная коррозионная стойкость в условиях, когда реакция термодинамически разрешена, но не идет. Экспериментально установленная пассивность металла используется при перевозке концентрированных серной и азотной кислот в стальных железнодорожных цистернах.

Период полураспада $t_{1/2}$ – время, необходимое для превращения половины любого заданного количества вещества.

Радиоактивный распад (радиоактивность) – самопроизвольное превращение нестабильных атомных ядер в ядра других элементов, сопровождающееся α -, β - γ -излучением.

Химическая коррозия – окисление металла при непосредственном контакте его с окислителем.

Электрохимическая коррозия – процесс окисления металла в микрогальваническом элементе, возникающем на участке поверхности металла, покрытого водой.

Ядерная реакция – изменение состава ядра при бомбардировке его нейтронами, протонами, электронами или ядрами других элементов.

Вопросы для проверки знаний

1. Что подразумевается под понятиями электропроводность, теплопроводность, пластичность вещества?
2. Почему металлы проявляют высокую пластичность, электропроводность и теплопроводность?
3. Какие реакции называются окислительно-восстановительными? Почему металлы выступают в качестве восстановителей в окислительно-восстановительных реакциях?
4. Алюминий энергично окисляется, а золото не окисляется кислородом. Объясните, почему и тот и другой металл успешно используются в качестве проводников электрического тока?
5. Почему не железо, а медь, золото, серебро, олово и свинец были первыми металлами, которые в древности использовал человек в практической деятельности?
6. Назовите причины, по которым промышленное получение таких металлов, как щелочные металлы и алюминий, осуществляется электрохимическим методом
7. Какой металл известен своим антибактериальным действием?
8. Где в ряду активности металлов находится железо и как это определяет его отношение к кислотам?
9. Почему железо подвергается коррозии на воздухе, а химически более активные металлы алюминий и магний устойчивы к коррозии?
10. Какие металлы являются источником энергии в тепловыделяющих элементах атомных электростанций?

Упражнения

1. Нарисуйте модель кристаллической решетки металла. Покажите характер изменения состояния кристаллической решетки металла: а) при электропроводности; б) теплопроводности.

2. Нарисуйте схему электролизера и напишите электродные реакции, протекающие на катоде и аноде при получении металлического натрия.

3. Напишите реакцию восстановления железа из оксида железа в доменной печи.

4. Выскажите предположение, почему зола, образующаяся при сжигании каменного угля на электростанциях, имеет повышенную радиоактивность по сравнению с естественным радиоактивным фоном окружающей среды.

5. Вычислите время, необходимое для радиоактивного превращения металлического полония-210 на 99%, если известно, что период полураспада ${}_{84}^{210}\text{Po}$ равен 138 дней. Какое вещество образуется при радиоактивном распаде ${}_{84}^{210}\text{Po}$, если известно, что полоний α -излучатель?

ТЕМА 6 НЕМЕТАЛЛЫ

Неметаллы представлены 22 элементами периодической системы. За исключением водорода (*s*-элемента) остальные неметаллы – *p*-элементы. Кислород и кремний составляют почти 78 мас.% земной коры. В этом легко убедиться, если рассчитать долю кислорода и кремния в наиболее распространенных минералах горных пород (силикатах и алюмосиликатах), например, таких, как каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, кварцевый песок SiO_2 .

Отметим два признака, которые отличают неметаллы от металлов. В пределах одного периода:

1) радиусы атомов неметаллов меньше радиусов атомов металлов;

2) энергия ионизации атомов неметаллов больше энергии ионизации атомов металлов, поэтому в окислительно-восстановительных реакциях с металлами неметаллы выступают как окислители.

Положение металлов и неметаллов в периодической системе элементов является следствием заполнения электронных оболочек атомов в соответствии с квантовыми правилами. Периодичность изменения электронной конфигурации атомов приводит к повторению физических и химических свойств элементов через правильные интервалы. Каждый новый период открывается щелочным металлом и завершается благородным газом (неметаллом). Переход от одного периода к следующему происходит скачком. В этом легко убедиться, сравнивая изменение атомных радиусов и энергии ионизации от заряда ядра атома (рис. 51 и 52).

6.1. Элементы 18 группы. Благородные газы

Благородные газы (гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn) входят в 18 группу периодической системы, они завершают периоды. Атомы элементов имеют электронную конфигурацию с полностью заполненной np^6 -орбиталью (у гелия $1s^2$ -орбиталь). Такая конфигурация электронных оболочек определяет химическую инертность одноатомных благородных газов.

В природе благородные газы находятся в атмосфере, гидросфере и литосфере. Самым распространенным среди них является аргон, его содержание в атмосфере составляет ~1 % по объему, точнее 0.934 об.%. Гелий He выделяют из гелионосных горючих газов. Радон получают как побочный продукт при переработке ураносодержащих руд. Неон, аргон, ксенон и криптон получают из воздуха как побочные продукты разделения воздуха на азот и кислород.

Гелий применяется в качестве носителя в хроматографии. Смесь кислорода и гелия используется вместо воздуха водолазами.

Аргон используется для создания инертной атмосферы при сварочных работах.

Неон и криптон используют в газоразрядных трубках (реклама).

Радон – радиоактивный газ (α -излучатель). Период полураспада самого долгоживущего радионуклида Rn-222 3.8 сут.

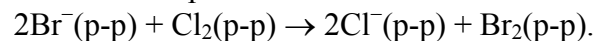
6.2. Элементы 17 группы. Галогены

Галогены (фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I и астат At) входят в 17 группу периодической системы. Атомы элементов имеют электронную конфигурацию ns^2p^5 . Такая конфигурация электронных оболочек определяет химическую активность галогенов. В окислительно-

восстановительных реакциях галогены выступают в качестве окислителей и в свободном состоянии [F₂(г), Cl₂(г), Br₂(ж), I₂(т)] в природе не встречаются.

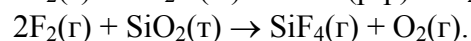
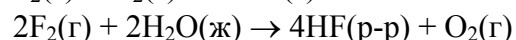
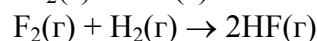
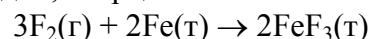
Астат At(т) – радиоактивный элемент (α-, β-излучатель). Он был получен в циклотроне в результате бомбардировки висмута-209 α-частицами. Период полураспада самого долгоживущего радионуклида астата-210 всего 8.6 ч.

В горных породах, морской и минерализованной воде нефтяных скважин галогены встречаются в виде солей. Фтор и хлор получают электролизом расплавов солей, например расплавов KNH₂F₃ и NaCl. Бром получают из морской воды обменной реакцией:



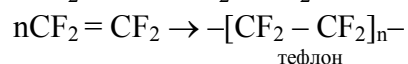
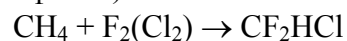
Аналогично получают йод из минерализованной воды нефтяных скважин.

Фтор F₂ самый реакционноспособный среди галогенов. Он вступает в химические реакции с металлами и неметаллами, с водой, кварцевым песком. Например:



В силу высокой реакционной способности фтор хранят в металлических сосудах из сплавов медь-никель или никель-железо-марганец, устойчивых к фтору, благодаря пассивации внутренней поверхности сосуда.

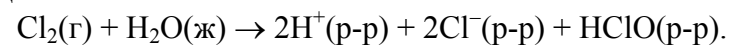
Фтор широко используют для производства фторорганических соединений, например политетрафторэтилена –[CF₂ – CF₂]_n– (тефлона):



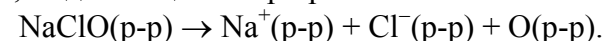
Тефлон обладает низким коэффициентом трения, стойкостью к действию кислот и щелочей, высокой термостойкостью (разлагается при 425 °С). Он пригоден к длительной эксплуатации в интервале температур от – 260 до + 260 °С.

Фтористый водород HF – исходный продукт для получения гексафторида урана UF₆ и последующего производства чистого урана, обогащенного изотопом уран-235. Последний используется в виде металла (атомные бомбы) или оксида урана (тепловыделяющие элементы атомных электростанций).

Хлор Cl₂ менее реакционноспособный галоген по сравнению с фтором. Реагирует с металлами и неметаллами лишь при высокой температуре (более 200 °С). С кварцем не реагирует. Медленно взаимодействует с холодной водой:



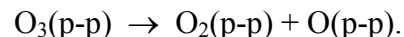
Получаемый по этой реакции NaClO (гипохлорит натрия) используется в промышленности в качестве отбеливателя тканей и бумажной массы, благодаря атомам хлора, выделяющимся при разложении этой соли:



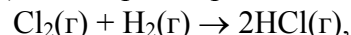
Атомы кислорода – активные реагенты, способные разрушать органические красящие вещества. На принципе окислительного разрушения органических соединений построено уничтожение бактерий при хлорировании питьевой воды, а также при хлорировании промышленных и бытовых стоков на очистных станциях аэрации.

Уничтожая болезнетворные бактерии хлорированием воды, мы создаем другую проблему. В воде образуются хлорорганические продукты опасные для здоровья человека, если они попадают с питьевой водой в организм. Основной путь уничтожения болезнетворных бактерий в питьевой воде – озонирование. Источником атомов кисло-

рода, уничтожающих бактерии, является реакция разложения растворенного в воде озона:



Хлор используется для промышленного получения хлороводорода (водный раствор – соляная кислота):



а также в производстве полимера – поливинилхлорида $-[CH_2-CHCl]_n-$.

Применение брома и йода ограничено. Водноспиртовые и спиртовые растворы йода используются в качестве антисептика (химический метод уничтожения болезнетворных микроорганизмов при смазывании ран).

6.3. Элементы 16 группы. Кислород. Сера

Среди неметаллов 16 группы периодической системы элементов (кислород O, сера S, селен Se, теллур Te), имеющих электронную конфигурацию ns^2p^4 , рассмотрим кислород и серу.

Кислород O_2 получают в промышленности из воздуха. Для этого воздух при охлаждении переводят в жидкое состояние и методом низкотемпературной ректификации выделяют газообразный азот N_2 , $T_{кип.} N_2(ж) = -196 \text{ }^\circ\text{C}$, и газообразный кислород O_2 , $T_{кип.} O_2(ж) = -183 \text{ }^\circ\text{C}$.

При выплавке чугуна и стали используется почти половина производимого промышленностью кислорода, поэтому металлургические заводы имеют установки низкотемпературной ректификации воздуха. На 1 т стали расходуется примерно 1 т O_2 .

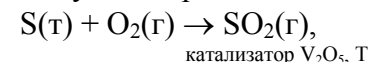
Кислород выполняет функцию окислителя при термитной сварке и резке металлов. В медицине кислород назначается в лечебных целях. Он используется также в дыхательных аппаратах различного назначения.

Применяется жидкий кислород в космических ракетах. Известно, например, что американские ракеты «Сатурн»,

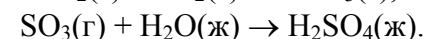
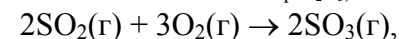
доставлявшие космонавтов на Луну, имели стартовую массу ~ 2950 т. Значительная масса ракеты приходилась на жидкий O_2 (2200 т). Он расходовался на сжигание 450 т керосина (первая и вторая ступени ракеты). Остальное количество O_2 расходовалось при сжигании жидкого H_2 (третья ступень ракеты) и на дыхание трех космонавтов, находившихся в головной части ракеты массой ~ 50 т.

Сера кристаллическая состоит из молекул S_8 . При комнатной температуре термодинамически устойчивой формой является ромбическая сера.

В природе сера встречается в виде подземных залежей, а также в виде сульфидных и сульфатных минералов. В основном сера используется для получения серной кислоты согласно следующим реакциям:

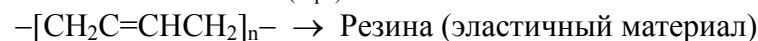


катализатор V_2O_5 , T



Значительное количество серы расходуется при вулканизации каучука – химического процесса превращения пластичного каучука в резину, используемую для изготовления автомобильных шин и др.

S (сера)



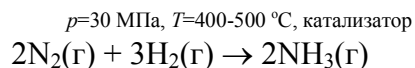
изопреновый каучук

6.4. Элементы 15 группы. Азот

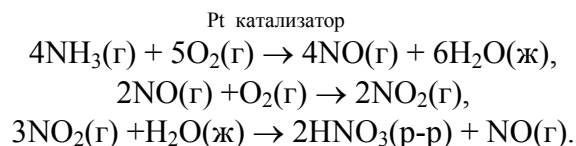
Среди неметаллов 15 группы периодической системы элементов (азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb), имеющих электронную конфигурацию ns^2p^3 , рассмотрим азот.

Наибольшая часть азота $N_2(r)$ находится в свободном состоянии в атмосфере Земли. Он извлекается из воздуха методом низкотемпературной ректификации при темпера-

туре кипения $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Основная область использования N_2 – получение аммиака:



и азотной кислоты:



6.5. Элементы 14 группы. Углерод. Кремний

Атомы неметаллов 14 группы периодической системы углерод С и кремний Si имеют электронную конфигурацию ns^2p^2 .

Углерод. Содержание углерода в земной коре невелико и составляет ~ 0.32 мас.%. Основная масса углерода встречается в виде карбонатных горных пород – известняков CaCO_3 и доломитов $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, каменного угля, содержащего 75 – 95 % углерода и природного газа (CH_4).

Атом углерода по размеру и структуре обладает идеальной электронной оболочкой среди всех элементов периодической системы (рис. 60).

Достаточно сравнить электронную конфигурацию атома углерода с электронными структурами соседей по второму периоду и 14 группе, чтобы убедиться в этом.

У бора валентных электронов меньше, чем валентных орбиталей. У азота, наоборот, валентных электронов больше, чем орбиталей. Указанные особенности углерода сказались самым благоприятным образом на построении громадного числа разнообразных по структуре и составу органических соединений.

В группе соседом углерода является кремний. У него так же, как у углерода, число валентных электронов совпадает с числом валентных орбиталей. Но атомный радиус

кремния больше атомного радиуса углерода, и между ядром и валентными электронами располагается не два, а десять экранирующих ядро электронов.

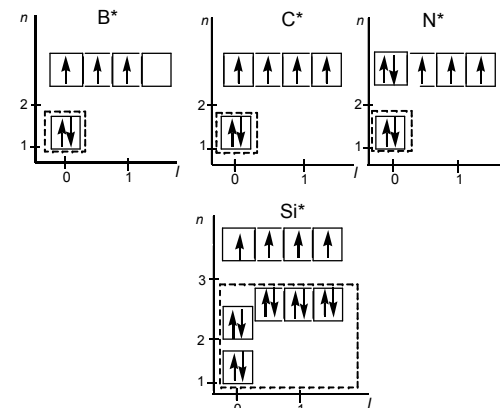


Рис. 60. Электронные модели атомов бора, углерода, азота и кремния в возбужденном состоянии. Пунктирной линией выделены электроны, экранирующие ядро атома по отношению к валентным электронам

Модели атомов можно также изобразить символами химических элементов в окружении валентных электронов (рис. 61).

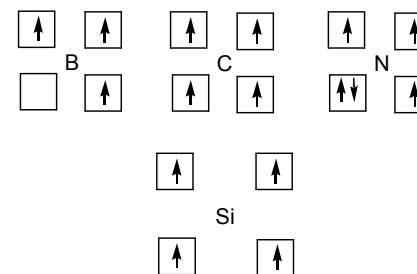


Рис. 61. Модели, демонстрирующие число валентных электронов и заполнение квантовых ячеек валентными электронами в атомах бора, углерода, азота и кремния в возбужденном состоянии

Указанные модели помогают показать преимущества атома углерода перед соседними атомами в периоде и группе, реализующиеся при образовании четырех прочных ковалентных связей в молекулах органических соединений.

Аллотропия углерода

Аллотропия (существование химических элементов в виде двух или большего числа структур простых веществ) характерна для ряда элементов, в том числе для углерода.

Алмаз С [греч. *adamas* несокрушимый] – самое твердое кристаллическое природное вещество из всех существующих. Не случайно кристаллы алмаза используют в качестве режущего материала при бурении нефтяных и газовых скважин. В головки буров вставляют алмазы, которые способны при вращении бура разрушить любые горные породы, даже такие, как гранит и базальт.

Кристаллическая структура алмаза, образованная атомами углерода, представлена на рис. 62.

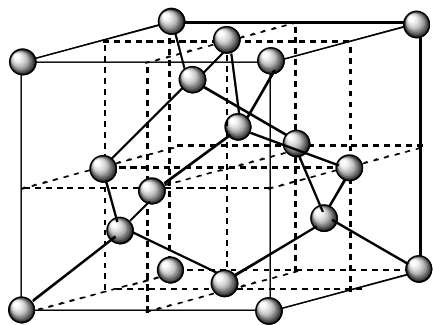


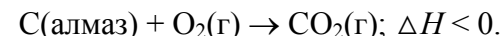
Рис. 62. Элементарная ячейка алмаза

Элементарная ячейка образована атомами, расположенными в вершинах куба. Каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома углерода. Атомы углерода в алма-

зе образуют четыре ковалентные связи с валентными углами $109^{\circ}28'$.

Алмазы, извлеченные из горных пород, часто имеют довольно невзрачный вид, непривлекательный для глаз. И только в случае правильной огранки алмазы превращаются в прозрачные, блестящие ярко сверкающие камни – бриллианты.

Принято считать, что кристаллы природного алмаза сгорают на воздухе при температуре 850°C :



При нагревании ($600 - 700^{\circ}\text{C}$) алмаз переходит в другую аллотропную модификацию – графит.

Графит С – мягкий материал серого или черного цвета с металлическим блеском. Как заметил Г. Смит в своей книге «Драгоценные камни» – «...природа превзошла сама себя, создав из одного и того же элемента вещества со столь различными и противоположными свойствами, как твердый, блестящий прозрачный алмаз и мягкий, маркий и непрозрачный графит».

Атомы углерода в графите расположены слоями (рис. 63). В каждом слое атомы углерода соединяются прочными σ -связями. Но между соседними слоями расстояния слишком велики для образования прочной ковалентной связи.

Благодаря такой структуре отдельные слои графита «скользят» и легко отделяются друг от друга, с чем связано использование графита как смазочного материала. Электроны между слоями могут свободно перемещаться, поэтому графит обладает хорошей теплопроводностью и электропроводностью.

Фуллерен. В 1996 г. американские ученые Р. Керл, Р. Смоли и Х. Крото получили Нобелевскую премию за открытие особого рода углеродных структур – фуллеренов, которые представляют собой шарообразные молекулы C_{60} .

Молекулы фуллеренов полые внутри, а поверхность состоит из 5- и 6-членных углеродных циклов (рис. 64).

Известны более сложные фуллерены, состоящие из нескольких сотен атомов углерода. Молекулы фуллеренов образуют молекулярную кристаллическую решетку.

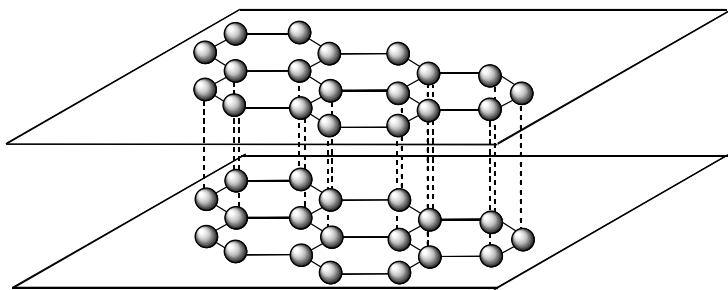


Рис. 63. Структура графита

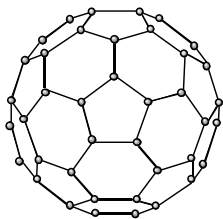


Рис. 64. Структура молекулы фуллерена C_{60}

В первых опытах фуллерены получали испарением графита в атмосфере гелия под действием электромагнитного излучения мощного лазера. В настоящее время разработаны более простые, но многостадийные способы получения C_{60} из ClC_6H_4Br .

Фуллерены нашли свое применение в сверхпроводниковой технике, электронике и медицине.

Углеродные волокна имеют структуру, сходную со структурой графита. Чтобы получить ткани и другие изделия из углеродных волокон, сначала ткань изготавливают из синтетических и природных материалов, а затем подвергают термической обработке. В результате получают материалы из углеродных волокон, в которых содержание углерода достигает 99.5 %. Такие материалы обладают высокой прочностью, повышенной химической стойкостью. Углеродные материалы и углепластики (материалы, заполненные углеродными волокнами) используются в качестве конструкционных материалов в авиакосмической технике, автомобилестроении, медицине.

Аморфный углерод (кокс, древесный уголь, сажа) получают при нагревании без доступа воздуха каменного угля, древесины, углеводородов.

Древесный уголь обладает высокой адсорбционной способностью. Такой уголь называют активным (активированным), т.к. он обладает очень большой (развитой) поверхностью, приходящейся на единицу массы. Используется в качестве адсорбента.

Сажа широко применяется в качестве наполнителя при изготовлении автомобильных шин.

Кремний. Силикаты и алюмосиликаты

В свободном состоянии кремний в природе не встречается и находится в земной коре в виде оксида кремния SiO_2 , силикатов и алюмосиликатов, например таких, как каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (в составе глины), ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$, анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

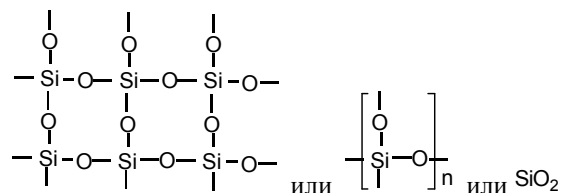
По распространенности кремний занимает второе место после кислорода.

Высокоочищенный кремний, содержащий 99.999999% основного вещества, – материал, используемый в полупро-

водниковой технике (интегральные схемы, диоды, транзисторы, солнечные батареи).

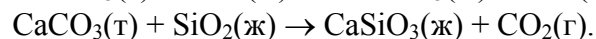
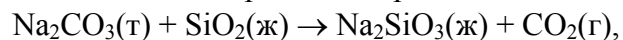
Оксид кремния SiO_2 встречается в земной коре (кремнезем) в разнообразных формах. При разрушении горных пород возникают кварцевые пески, уплотнение которых приводит к образованию песчаников и кварцитов. Чистый оксид кремния (кварц) встречается редко, в основном в виде бесцветных и прозрачных кристаллов (горный хрусталь) или окрашенных в фиолетовый цвет кристаллов (аметист). Существуют также другие виды кристаллических образований SiO_2 .

Природные кварцевые пески – это неорганические полимеры:



Стекло получают из чистого кварцевого песка SiO_2 , соды Na_2CO_3 , известняка CaCO_3 (рис. 65).

Эти вещества тщательно перемешивают и подвергают в специальных печах сильному нагреванию в интервале температур 1100 – 1500 °С. Происходят реакции:



Расплав Na_2SiO_3 и CaSiO_3 при охлаждении застывает и образует аморфную и прозрачную массу.

Аморфные состояние – это конденсированное состояние вещества, для которого отсутствует трехмерная периодичность структуры, характерная для кристаллов. Аморфные вещества не имеют четко выраженной температуры плавления. При нагревании стекло последовательно размягчается в некотором температурном интервале,

превращаясь сначала в вязкую массу, а затем в подвижную жидкость.

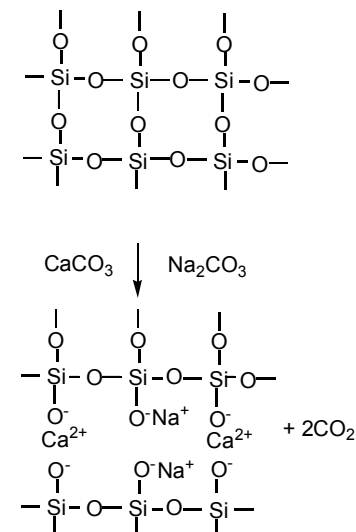


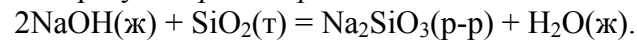
Рис. 65. Реакции образования стекла и плоская модель структуры стекла, состоящего из цепочек силикатных тетраэдров

Формование изделий из расплава осуществляется различными способами в специальных стеклоформирующих машинах (оконное стекло, стеклянная посуда, бутылки и т.д.) или вручную специалистами-стеклодувами, способными изготовить из стекла уникальные изделия.

Если в качестве сырья берут SiO_2 , поташ K_2CO_3 и оксид свинца PbO , то получают *хрустальное стекло*. Из чистого песка получают *кварцевое*, тугоплавкое стекло $(\text{SiO}_2)_n$.

Цветные стекла получают добавлением в расплав оксидов металлов, придающих стеклу зеленую, синюю, розовую, фиолетовую окраску. Частицы золота и меди (дисперсная фаза) позволяют получать стекло краснорубинового цвета.

При длительном нагревании SiO_2 в водных растворах щелочей образуется *растворимое* или *жидкое стекло*:



Силикаты и *алюмосиликаты*. Структурной единицей силикатов является силикатный тетраэдр SiO_4^{4-} (рис. 66).

Силикаты представляют собой силикатные цепочки, слои и трехмерные каркасы, образованные в результате связывания силикатных тетраэдров ковалентными связями. На рис. 67 показана структура силикатной цепи эмпирической формулы $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$.

Структурной единицей алюмосиликатов является каркас связанных между собой тетраэдров оксидов кремния и алюминия. Например, каолинит (один из компонентов глины) имеет листовую структуру. Каждый лист такой слоистой структуры представляет собой полимерную цепь повторяющихся фрагментов $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5]^{4+}$, находящихся в окружении ионов гидроксида $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$.

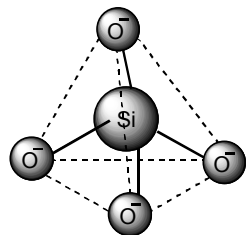


Рис. 66. Простой силикатный тетраэдр. Такой тетраэдр встречается, например, в минерале цирконе ZrSiO_4

Слои способны поглощать большое количество воды и ионов металлов, внедряющихся между алюмосиликатными слоями. Алюмосиликатные слои легко скользят относительно друг друга, что придает глинистой массе «скользкость». Насыщенная влагой глина при замерзании почвы увеличивается в объеме, так как кристаллы льда занимают больший объем, чем жидкая вода.

В климатических зонах с долгими и холодными зимами требуется учитывать объемное расширение глинистых грунтов при их промерзании на глубину, измеряемую метрами. Например, при строительстве зданий, автомобильных дорог, бетонных аэродромных полос всегда принимаются во внимание и предусматриваются строительными нормами меры, исключая вертикальное сезонное перемещение грунта, способное разрушить здания и сооружения. Для этого фундамент здания закладывают на глубине, превышающей толщину промерзания грунта в зимнее время.

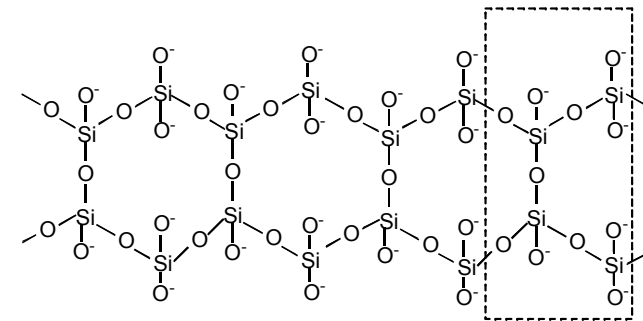


Рис. 67. Модель двухтяжевой силикатной цепочки минерала тремолита $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})$. Пунктиром выделен фрагмент повторяющейся силикатной структуры. Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и OH^- не приведены

Цемент – зеленовато-серый порошок, который при смешении с водой химическим путем превращается в твердое тело высокой прочности.

Исходными компонентами для получения цемента являются измельченные до порошка смеси известняка CaCO_3 , песка SiO_2 (в песке присутствует 1 – 2% оксида железа Fe_2O_3) и глины (смесь алюмосиликатов, включая каолинит $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$). В качестве корректирующей добавки вводится небольшое количество гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Смесь обжигают в наклонных вращающихся цилиндрических печах при температуре 1450 – 1600 °С. При обжиге между веществами происходят химические реакции, сопровождающиеся образованием сложной смеси алюмосиликатов и оксидов.

В результате обжига масса спекается в виде твердых кусков серо-зеленого цвета (клинкера), которые после охлаждения размалываются в тонкий порошок, называемый цементом. Если проводить анализ цемента, то в пересчете на оксиды в нем содержится, в % по массе: CaO (60 – 64), SiO₂ (18 – 26), Al₂O₃ (4 – 12), Fe₂O₃ (2 – 4) и прочие небольшие добавки. До использования цемент хранят в плотных бумажных мешках, защищающих упаковку от влаги.

Бетон – искусственный материал, который получают из цемента при его смешении с водой и наполнителями (щебень, гравий, песок). При смешении цемента с водой получают цементное тесто, в котором происходят физико-химические процессы, приводящие к затвердеванию и образованию твердого камневидного тела (рис. 68).

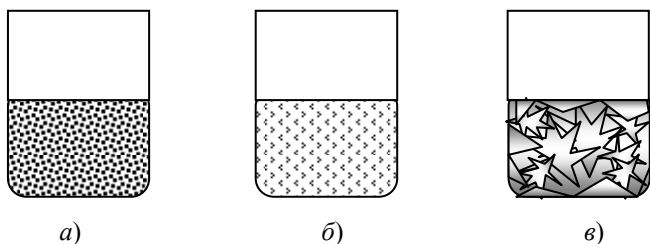


Рис. 68. Твердение цементного раствора: а) цементное тесто; б) образование коллоидной системы в результате процессов растворения и гидратации; в) кристаллизация дисперсной системы с образованием твердого тела (бетон)

В процессе твердения наблюдаются несколько стадий. При взаимодействии с водой происходит гидролиз и гидратация алюмосиликатов и оксидов, входящих в состав цемента. Среди продуктов гидролиза образуется силикат кальция CaSiO₃·nH₂O и гидроксид кальция Ca(OH)₂, обволакивающий гидратированные частицы минералов. Все продукты гидратации образуются сначала в коллоидном состоянии. Потеря подвижности цементного теста (стадия схватывания) продолжается несколько часов и ускоряется гидратацией. Завершается процесс твердения стадией кристаллизации алюминатов, силикатов и феррита кальция. Кристаллы переплетаются, срастаются между собой (рис. 68 в). Нарастает твердость и сопротивление сжатию.

Если цементным раствором заливают железный каркас, получают *железобетон*.

Краткий итог темы

1. На долю двух элементов-неметаллов кислорода и кремния приходится ~78 мас.% земной коры в составе силикатов и алюмосиликатов.
2. Кислород O₂ в промышленности получают низкотемпературной разгонкой жидкого воздуха при температурах –150 ÷ –200⁰С. Почти половина кислорода используется при выплавке чугуна и стали. Расходуется кислород при резке и сварке металлов. В космонавтике жидкий кислород – окислитель различных видов топлива, в том числе жидкого водорода. В медицине газообразный кислород применяют в лечебных целях.
3. Кремний высокой чистоты (99.999999 мас.%) сохраняет позиции основного материала, используемого в оптоэлектронике и полупроводниковой технике.
4. Кварцевый песок (SiO₂), каолинит Al₂[Si₂O₅](OH)₄ (в составе глины), известняк CaCO₃, гипс CaSO₄·2H₂O – природные минералы, которые служат сырьем для про-

мышленного производства строительных материалов (бетонные изделия, керамика, стекло, силикатный кирпич и др.).

5. Все неметаллы используются в практической деятельности человека. Гелий применяется в качестве носителя в хроматографии, а смесь кислорода и гелия используется вместо воздуха водолазами. Аргон используется для создания инертной атмосферы при сварочных работах, а неон и криптон – в газоразрядных трубках (реклама).

6. Фтор широко используют для производства фторорганических соединений, например политетрафторэтилена $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2\text{]}_n-$ (тефлона), хлор – для очистки водных стоков, промышленного получения поливинилхлорида $-\text{[CH}_2-\text{CHCl]}_n-$.

7. Основная область использования азота – получение аммиака NH_3 и азотной кислоты HNO_3 .

8. Сера расходуется в производстве серной кислоты, при вулканизации каучука – химического процесса превращения пластичного каучука в резину, используемую для изготовления автомобильных шин и других резинотехнических изделий.

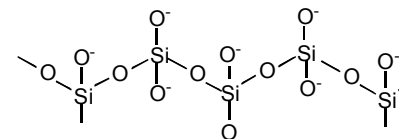
9. Углерод в виде углеродных волокон – прекрасный конструкционный материал, применяемый в авиакосмической технике, автомобилестроении, медицине. Аморфный углерод обладает высокой сорбционной способностью, поэтому используется в качестве адсорбента. С помощью алмазных буров разрушаются горные породы любой прочности при бурении нефтяных скважин.

Термины для запоминания

Аллотропия – существование химических элементов в виде двух или большего числа структур простых веществ. Например, углерод в виде алмаза и графита, кислород в виде O_2 и O_3 (озон).

Аморфное состояние – конденсированное состояние вещества, для которого отсутствует трехмерная периодичность структуры, характерная для кристаллов. Например, стекло.

Силикаты представлены силикатными цепочками, а также слоями и трехмерными каркасами, образованными в результате связывания силикатных тетраэдров ковалентными связями.



Вопросы для проверки знаний

1. Почему химические элементы 18 группы называют «благородными газами»?
2. Какие особенности строения атомов 17 группы указывают на то, что фтор, хлор, бром и йод не встречаются в природе в свободном состоянии?
3. Каковы основные сферы промышленного применения: а) кислорода, б) серы, в) азота?
4. В чем принципиальное различие между двумя аллотропными модификациями углерода: алмазом и графитом?
5. Чем объясняется применение углерода как смазочного и режущего материала, теплоизоляционного материала в космонавтике и наполнителя шин в автомобилестроении?

Упражнения

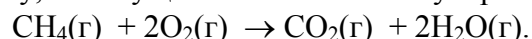
1. Напишите реакцию, которая происходит при растворении Cl_2 в воде. Какое вещество, образующееся в этой реакции, отбеливает ткани и уничтожает бактерий при обеззараживании воды?
2. Какие минералы используются в производстве стекла? Как получить хрустальное стекло? Окрашенное стекло?
3. Назовите минералы, которые используются: а) в дорожном строительстве; б) для производства цемента, гипса.

ТЕМА 7 ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нефть и природный газ – основные природные ресурсы для получения энергии при сжигании органического топлива на электростанциях, в котельных, в двигателях внутреннего сгорания и получения органических соединений, потребляемых химической промышленностью.

Первичная переработка нефти состоит в ее разделении на углеводородные фракции (части) путем перегонки в диапазоне температур от 30 до 500 ÷ 600 °С. Из нефти получают различные виды углеводородного топлива (бензин, авиационный керосин, дизельное топливо, мазут), смазочные масла, растворители, гудрон, строительные и дорожные битумы.

Природный газ состоит в основном из метана CH₄ (до 98 об. %). Используется в химической промышленности, а также в качестве топлива на электростанциях, в котельных, в бытовых газовых плитах. Включая по утрам газовую горелку, мы осуществляем химическую реакцию:



Химическая промышленность использует разнообразные технологические процессы, позволяющие получить целевой продукт из нефти и природного газа.

Нефть – светлая или почти черная смесь жидких органических соединений – алифатических, алициклических, ароматических и гетероциклических углеводородов. Природа подарила человеку бесценный клад разнообразных органических соединений, но, к сожалению, клад исчерпаемый. Химикам известны миллионы органических соединений с линейными и разветвленными углеродными цепями и циклами, синтезированными или выделенными из живых организмов, нефти и газа.

В табл. 12 приведены примеры ценных продуктов, которые можно получить при переработке нефти и природного газа.

Т а б л и ц а 12

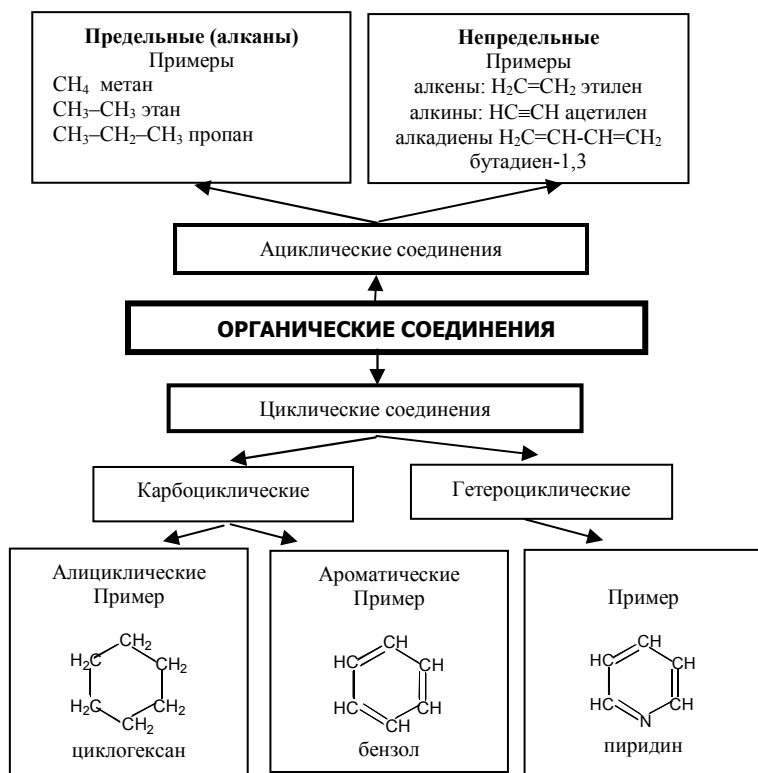
Некоторые продукты переработки нефти и природного газа				
Нефть				Конечные продукты
Промежуточные продукты переработки нефти				
Бен- зол	этилбензол	стирол	полистирол	панели радиотехнических приборов, посуда, авторучки
	циклогексан	дикарбоновые кислоты	наилон - 6,6	купола парашютов, шинный корд для самолетов, тросы, спасательные плоты, белье, носки, колготки
			полиуретаны	мебель, детали автомобилей, холодильников, герметики
	кумол	фенол	смолы	древесно-стружечные плиты, лаки, мебель
			салициловая кислота	аспирин
		ацетон	полиметил-метакрилат	светильники, лаки, оптические волокна, DVD и CD диски
Кси- лол	терефталевая кислота		полиэтилен-терефталат	костюмные и плательные ткани, сорочки, рыболовные сети, бутылки
Бутан	бутадиен		каучуки	автомобильные шины, низ обуви, прорезиненные ткани, шланги
Природный газ				
Промежуточные продукты переработки природного газа				Конечные продукты
Син- тез- газ	формальдегид		фенолформальдегидные смолы	древесно-стружечные плиты, лаки, мебель
	винилацетат		поливинилацетат	краски, клеи, смолы,
Эти- лен			полиэтилен	пленки, пакеты, канистры, детали автомашин, протезы
	дихлорэтилен	винилхлорид	поливинилхлорид	Линолеумы, искусств. кожи, трубы, двери, оконные переплеты
	этиленоксид	этиленгликоль	полимеры	полиэфирные пленки антифризы

7.1. Классификация органических соединений

Классификация органических соединений по углеродному скелету и функциональным группам представлена в табл. 13 и 14.

Т а б л и ц а 13

Классификация органических соединений по углеродному скелету



Органические соединения, состоящие из двух химических элементов – углерода и водорода, называют *углеводородами*. Метан CH_4 «возглавляет» ряд углеводородов – *алканов* с линейным и разветвленным строением углеродных цепей, в которых углеродные атомы соединены простыми (одинарными) σ -связями. Углеводороды, в которых, кроме σ -связей, содержится одна двойная связь (π -связь), назы-

ваются *алкенами*. Углеводороды, в которых, кроме σ -связей, содержатся две двойные связи (π -связи), – *алкадиены*.

Т а б л и ц а 14

Классификация органических соединений по функциональным группам (выделены жирным шрифтом)

Формула	Название класса	Примеры	Название по ИЮПАК*	Тривиальное название
$\text{R}-\text{F, Cl, Br, I}$	Галогенпроизводные	CHCl_3	трихлорметан	хлороформ
$\text{R}-\text{OH}$	Спирты	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	этанол	этиловый спирт
$\text{RC}_6\text{H}_4-\text{OH}$	Фенолы	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	фенол	фенол
$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	Простые эфиры	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	диэтиловый эфир, этоксигетан	серный эфир
$\text{R}-\text{NH}_2$	Амины	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	фениламин	анилин
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	Альдегиды	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	этаналь	ацетальдегид, уксусный альдегид
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	Кетоны	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	пропанон, диметилкетон	ацетон
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	Карбоновые кислоты	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	этановая кислота	уксусная кислота
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$	Сложные эфиры	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	этилацетат, этилэтанат	этиловый эфир уксусной кислоты
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	Аминокислоты	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$	аминоэтановая кислота	аминоуксусная кислота, глицин

*) Правила составления названий предложены Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК (International Union Pure and Applied Chemistry).

Существует обширная группа углеводородов – *алкинов*, содержащих в молекуле одну тройную связь. Среди циклических выделяют *ароматические углеводороды*, содержащие в молекуле одну или несколько циклических группировок.

ровок, называемых бензольными кольцами, и циклические углеводороды, содержащие только σ -связи (*циклоалканы*).

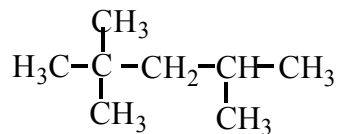
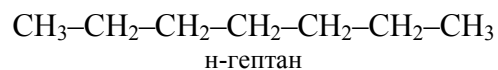
Органические соединения, молекулы которых содержат в цикле, наряду с атомами углерода, один или несколько атомов таких элементов, как азот N, кислород O и сера S, относятся к *гетероциклическим соединениям*. Например, гетероциклические фрагменты входят в состав многих витаминов, антибиотиков.

7.2. Нефть и природный газ

Первичная переработка нефти состоит в дистилляции, т.е. разгонке нефти на отдельные фракции, различающиеся температурой выкипания и составом входящих в состав фракции углеводородов.

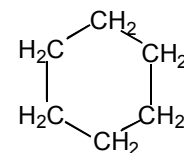
Петролейный эфир – жидкая смесь углеводородов, выделяемая из нефти и кипящая при температуре до 40°C . Смесь содержит в основном пентан C_5H_{10} , гексан C_6H_{12} , а также изомеры этих соединений. Используется петролейный эфир в качестве растворителя органических соединений.

Бензин – смесь углеводородов, выкипающая при разгонке нефти в интервале температур $40 - 185^\circ\text{C}$. В бензине содержится до 70% ациклических углеводородов с преимущественным содержанием н-гептана (C_7H_{16}) и изооктана (C_8H_{18}):

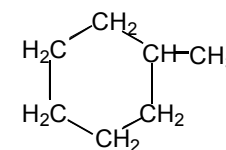


изооктан (2.2,4-триметилпентан)

и углеводородов циклического строения (~30%) с преимущественным содержанием циклогексана и метилциклогексана.

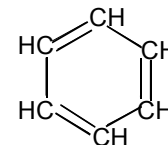


Циклогексан

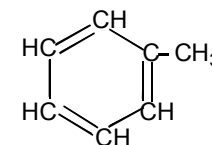


Метилциклогексан

Кроме того, в бензине присутствуют небольшие количества ароматических соединений, главным образом бензол и толуол.



Бензол



Толуол

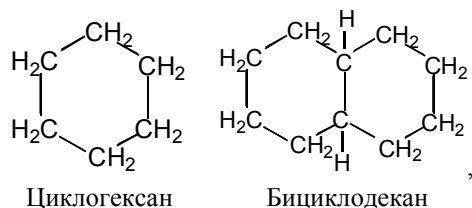
Бензин используется не только в качестве моторного топлива. Часть бензина подвергается пиролизу для получения различных органических соединений, в том числе этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Последний служит исходным продуктом для получения полиэтилена $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$.

Пиролиз углеводородов осуществляется при высокой температуре без доступа воздуха для получения главным образом непредельных и ароматических углеводородов.

Керосин – смесь алканов и циклоалканов, выделяемая в результате перегонки нефти в интервале температур $110 - 320^\circ\text{C}$. В состав керосина входят алканы с преимущественным содержанием углеводородов с длиной цепи от 7 до 13 атомов углерода



а также циклоалканы (в основном моно-, би- и полициклические соединения)



и бициклические ароматические соединения, например нафталин



Керосин используется в качестве ракетного и авиационного топлива, а также для пиролитического получения непредельных углеводородов.

Дизельное топливо – смесь углеводородов, имеющая более высокую температуру выкипания при разгонке нефти (180 – 360 °С). Используется в двигателях внутреннего сгорания.

Отступление. Качество бензина и дизельного топлива оценивается способностью топлива полностью сгорать без детонации (взрывоподобного сгорания, сопровождающегося вибрацией и неустойчивой работой двигателя). Качество бензина оценивается *октановым числом*. По стандарту октановое число для изооктана (2,2,4-триметилпентана) принято равным 100. Для н-гептана это число равно 0. Чем выше октановое число, тем выше качество бензина. Если бензин сгорает как эквивалентная ему смесь, состоящая из 92% изооктана и 8% гептана, его октановое число равно 92. Более высокого качества бензин имеет октановое число 95.

Для дизельного топлива критерием качества является *цетановое число*. Оно принято равным 100 для гексадекана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ (цетана). В дизельном двигателе топливо впрыскивается в момент, когда воздух сжат до давления порядка 140 атм и нагрелся при сжатии до

температуры, при которой впрыск дизельного топлива сопровождается его самовоспламенением и последующим рабочим ходом поршня в блоке цилиндров. Эмпирически установлено, что лучшие характеристики топлива достигаются, когда его сгорание соответствует цетановому числу 45 – искусственной смеси, содержащей 45 % цетана и 55% α -метилнафталина.

Нефтяные масла и смолы – светлые или слегка окрашенные вязкие жидкости выделяются при разгонке нефтяных фракций, кипящих при 300 – 600 °С. Нефтяные масла (их также называют минеральными маслами) содержат смесь высокомолекулярных алканов (парафиновых углеводородов), высокомолекулярных циклоалканов (нафтеновых углеводородов), ароматических углеводородов (би-, три- и полициклических), а также металлов в составе комплексных соединений. Масла служат в основном в качестве смазочных материалов.

Нефтяные смолы существенно отличаются от минеральных масел составом. В смолах содержатся полициклические ароматические соединения, высокомолекулярные алициклические соединения, содержащие в гетероциклах такие функциональные группы, как =N–H, –S–H, –COOH и др. Нефтяные смолы используются главным образом в качестве добавок к строительным битумам, улучшая их пластичность и адгезионные свойства.

Мазут, гудрон, битум – темно-коричневые массы. Мазут – жидкость, которая используется в основном в качестве топлива для паровых котлов. Мазут содержит нефтяные смолы, асфальтены, карбены, карбоиды и металлы (главным образом V, Ni, Fe), а также серу и азотсодержащие органические соединения.

Гудрон – вязкая жидкость черного цвета или твердая масса, образующаяся в качестве остатка в результате отгонки из нефти углеводородов, выкипающих при температурах до 600 °С (петролейный эфир, бензин, керосин, дизельное топливо, мазут). В гудроне сосредоточены высо-

комолекулярные алканы, циклоалканы, полициклические ароматические углеводороды и все содержащиеся в нефти металлы. Гудрон используется для пропитки бумажных материалов (пергамин, рубероид). Его применяют также при изготовлении дорожных и строительных битумов.

Битум – дисперсная система, состоящая из твердых частичек дисперсной фазы (асфальтены, рис. 69), распределенных в дисперсионной среде (нефтяные масла и смолы).

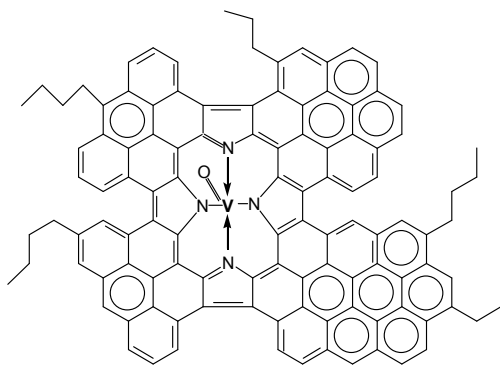
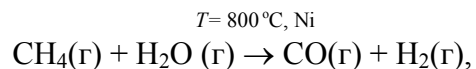


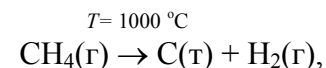
Рис. 69. Структура асфальтена

Асфальтены плавятся при 200 – 300 °С. Однако в среде нефтяных масел и смол черная дисперсная твердая масса (Т/Ж) асфальтенов размягчается уже при температуре 25 – 90 °С. Используется битум в смеси с песком, гравием, щебнем в качестве дорожного покрытия.

Природный газ в химической промышленности используют в качестве сырья для получения синтез-газа:



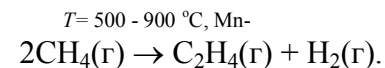
водорода:



ацетилена:



этилена:



7.3. Высокомолекулярные соединения (полимеры)

Название *высокомолекулярные соединения* или *полимеры* свидетельствует о том, что соединения имеют большую молекулярную массу порядка $10^4 - 10^6$ г/моль. Отличает высокомолекулярные соединения сочетание большой массы с цепным строением молекул. Длина макромолекул полимера обычно превосходит их поперечное сечение примерно в 1000 раз.

Цепное строение макромолекул приводит к анизотропии (зависимости свойств тела, в данном случае механических, оптических, электрических и других свойств полимерного вещества, от направления внутри тела). Анизотропия полимеров ярко выражена при получении волокон и пленок, имеющих потребительский спрос.

Уникальные свойства проявляют такие полимерные материалы, как каучук и резина. Они эластичны и проявляют высокую обратимую деформацию при сжатии или растяжении.

Низкомолекулярное вещество, из которого синтезируют полимер, называют *мономером*.

Полимеры могут иметь линейную структуру или содержать поперечные связи между линейными цепями.

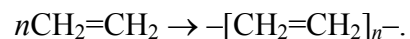
Линейные полимеры при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Это – *термопластичные полимеры*, легко поддающиеся формованию, что позволяет

получать из них изделия различных форм. Они инертны в агрессивных химических средах, не подвержены коррозии, и многие из них обладают прекрасными электроизоляционными свойствами.

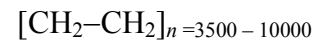
Высокомолекулярные соединения являются основой пластических масс (пластмасс). *Пластмассами* называют полимерные материалы, формируемые в изделия в пластическом состоянии обычно при повышенной температуре и под давлением. Пластмассы могут содержать твердые или газообразные *наполнители* – вещества, изменяющие структуру и механические свойства пластмассы. Например, формование полимера со стекловолокном позволяет получить довольно прочный материал – *стеклопластик*. Использование в качестве наполнителя пузырьков газа позволяет получить легкие пластмассовые изделия – *пенопласты*.

Основное достоинство пластмасс – возможность изготовления изделий разнообразной, самой сложной формы без каких-либо отходов (литье под давлением или штамповка). К недостаткам следует отнести горючесть, растрескивание под напряжением (нагрузкой) и довольно низкую температуру эксплуатации, часто не выше 100 °С.

Полиэтилен $-\text{[CH}_2=\text{CH}_2\text{]}_n-$ получают в результате радикальной полимеризации этилена при высоком давлении (1000 – 2000 атм) и температуре (200 – 300 °С). В качестве инициаторов полимеризации используют пероксиды. Реакция полимеризации длится обычно 1 – 2 мин и завершается превращением примерно 25% мономера в полимер, который отделяют затем от мономера. Так получают полиэтилен высокого давления:



Молекулярная масса этилена (мономер) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ равна 28 г/моль. В полиэтилене число повторяющихся структурных звеньев цепи (n) колеблется от 3500 до 10 000

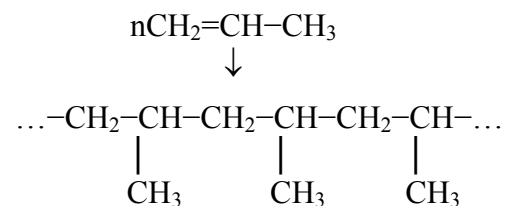


и молекулярная масса соответственно лежит в пределах от 100 000 до 300 000 г/моль.

Для получения полиэтилена низкого давления ($p = 15 - 30$ атм и $T = 70 - 95$ °С) используют катализатор Циглера – Натта, на основе триэтилалюминия $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ и тетрахлорида титана TiCl_4 , благодаря которому осуществляют ионную полимеризацию этилена.

Полиэтилен широко используют в качестве упаковочного материала. Из него делают пленки для парников, обладающие рядом преимуществ перед силикатным стеклом. Полиэтилен используют для изготовления труб, не поддающихся коррозии, из него делают удобную посуду, в которой хранят агрессивные вещества, его используют в качестве электроизоляционных покрытий, разнообразных пенопластов. Температура эксплуатации изделий обычно не выше 100 °С.

Полипропилен $-\text{[CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3\text{]}_n-$ получают полимеризацией пропилена:



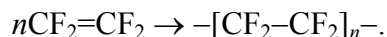
Полипропилен

Возможно образование макромолекул, в которых элементарные звенья цепи могут выстраиваться в строгом порядке. В этом случае группы CH_3 приобретают регулярную пространственную направленность, располагаясь строго по одну сторону от углерод-углеродных связей.

Стереорегулярный полипропилен имеет довольно высокую температуру размягчения (около 170 °С), повышенную жесткость и твердость. Благодаря этим свойствам его

применяют при изготовлении трубопроводов, химической аппаратуры, высокопрочной изоляции и различных предметов домашнего обихода.

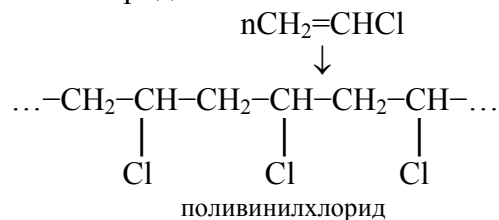
Политетрафторэтилен (тефлон) $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$ получают радикальной полимеризацией тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$:



Тефлон обладает уникальными свойствами. Он устойчив к действию любых растворителей, имеет необычайно высокую температуру размягчения, равную $327\text{ }^\circ\text{C}$, разложение тефлона идет при $425\text{ }^\circ\text{C}$. Тефлон не горит, на него не действуют концентрированные кислоты и щелочи.

Из тефлона изготавливают листы, пленки, волокна, трубы, шланги, изоляцию для проводов, радио- и электротехнические детали, протезы органов человека, покрытия для химической и металлической посуды. Температура эксплуатации возможна до $260\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$.

Поливинилхлорид $-\text{[CH}_2\text{=CHCl]}_n-$ получают радикальной полимеризацией винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Можно получить *регулярный полимер* («голова – хвост»), образованию которого способствует высокая полярность молекулы винилхлорида:



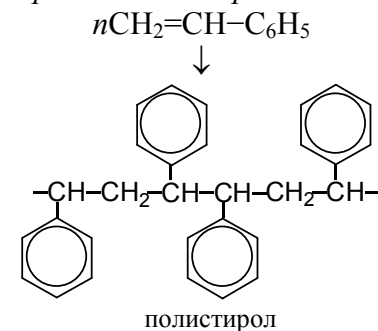
Поливинилхлорид перерабатывают в *винипласт* – пластмассу, содержащую красители, воски, наполнители (например, оксид титана TiO_2). Винипласт легко подвергается механической обработке. Из него выпускают листы, трубы, плиты. Винипласт легко сваривается, поэтому как конструкционный материал он идет на изготовление химиче-

ской аппаратуры, покрытие полов, облицовку стен, в качестве тепло- и звукоизоляционного материала, например пенополивинилхлорид. Из прозрачного винипласта изготавливают тару для пищевых продуктов, бутылки.

В виде другого материала – *пластиката*, в котором используют добавки, снижающие хрупкость поливинилхлорида, он используется для изготовления электропроводов, шлангов, линолеума, плиток для полов, материалов для облицовки стен и обивки мебели, изготовления искусственной кожи. Температура эксплуатации поливинилхлорида не выше $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Полистирол $-\text{[CH}_2\text{-CH-C}_6\text{H}_5\text{]}_n-$ также, как и предыдущие полимеры получают радикальной полимеризацией мономера – винилбензола, или стирола $\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_5$.

Радикальная полимеризация стирола приводит к образованию *нерегулярного полистирола*.



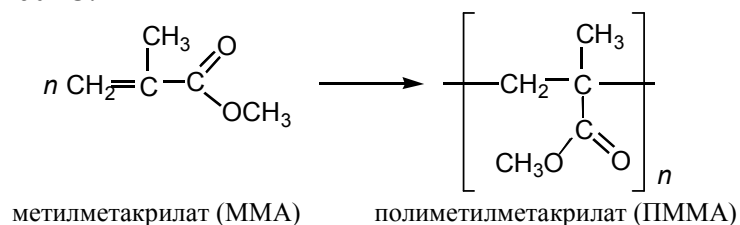
В таком полимере нерегулярные макромолекулы, содержащие объемные заместители, не могут образовывать кристаллы. Когда соединение структурных звеньев полистирола идет хаотично, он находится в аморфном состоянии, легко плавится и растворяется в органических растворителях.

Полистирол получил широкое распространение, благодаря дешевизне и легкости переработки. Он применяется в качестве конструкционного, изоляционного и отде-

лочного материала для изготовления корпусов и панелей радиотехнических приборов, посуды, авторучек, коробок для кассет и лазерных дисков, игрушек, осветительной аппаратуры. Главный недостаток полистирола – хрупкость, в чем легко убедиться, наступив на корпус шариковой ручки. Температура эксплуатации не выше 60 °С.

Ударопрочный полистирол получают введением в расплав полистирола (дисперсионная среда) дисперсной фазы однородно распределенного в полистироле бутадиенового каучука. Такой полистирол используют для изготовления корпусов промышленных и бытовых холодильников, бутылей, посуды разового пользования, мебели, конторского оборудования, чемоданов. Полистирол – один из самых дешевых и доступных пластиков.

Полиметилметакрилат получают радикальной полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты в присутствии пероксидного инициатора при температуре 40 – 60 °С:



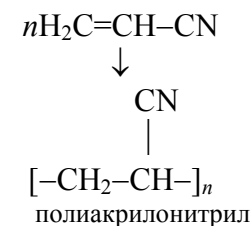
Полиметилметакрилат (ПММА) – твердое, бесцветное, ударопрочное, прозрачное вещество. Производят в виде листов (органическое стекло) или гранул. Органическое стекло, в отличие от обычного силикатного стекла, легко поддается механической обработке и склеиванию. Применяют для остекления самолетов, изготовления светильников, рекламных щитов, дорожных знаков. В автомобилях из ПММА обычно изготавливают корпуса осветительных приборов.

Полиакрилонитрил. Исходный акрилонитрил получают присоединением к ацетилену циановодорода (HCN):



При радикальной полимеризации акрилонитрила получается полиакрилонитрил.

Волокно из полиакрилонитрила (нитрон) обладает устойчивостью к свету и сырости, к температурам до 200 °С, к кислотам и щелочам.



Полиакрилонитриловое волокно широко используют при изготовлении тентов, парусов, флагов, из него делают материал для костюмных тканей.

7.4. Биополимеры

Биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и их производные) являются природными высокомолекулярными соединениями, выполняющие разнообразные биологические функции в живом организме.

Первым звеном пищевой цепи, использующим световую энергию для синтеза органических соединений из неорганических, являются растительные организмы (продуценты). Основная масса продуцентов представлена зелеными растениями, строительным материалом, которых служит целлюлоза.

Целлюлоза – один из наиболее распространенных биополимеров (полисахаридов) в природе. Целлюлоза входит в состав стенок клеток растений и некоторых микроорганизмов. Например, древесина содержит 50 – 70% целлюлозы, волокна семян хлопчатника представляют со-

бой практически чистую целлюлозу (95 – 98%). Естественный ежегодный прирост различных пород деревьев в лесах, а также хлопка, льна и других растений на сельскохозяйственных полях служит ресурсом для промышленной переработки и получения целлюлозы.

Макромолекула целлюлозы представляет собой линейную цепь, не имеющую разветвлений (рис. 70).

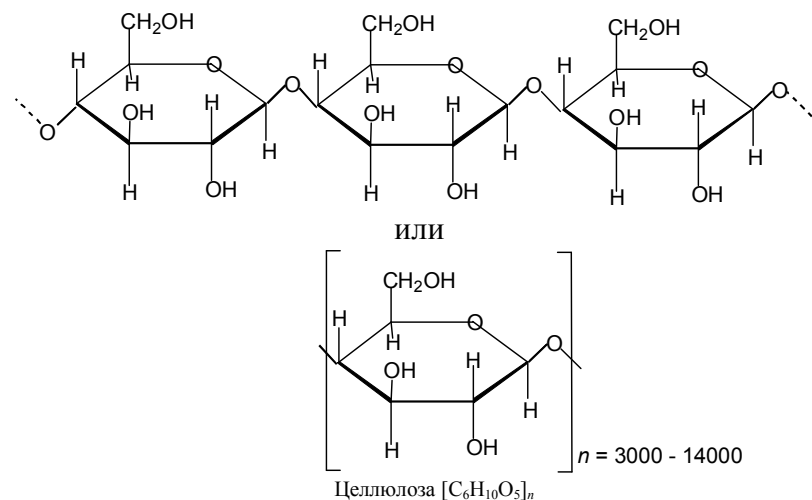
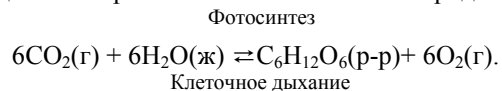


Рис. 70. Модель макромолекулы целлюлозы $[C_6H_{10}O_5]_n$

Отступление. Наземные зеленые растения, микроскопические морские и пресноводные водоросли участвуют в процессе превращения неорганических веществ в органические. Под действием потока практически неисчерпаемой солнечной энергии осуществляется сложный процесс фотосинтеза. Он идет в несколько стадий и в обобщенном виде сводится к образованию глюкозы и кислорода:



Накопленная растением глюкоза расходуется в цепи превращений на синтез более сложных, чем глюкоза органических соединений и на получение энергии (клеточное дыхание) для их строительства.

Растительность служит пищей травоядным животным, которые, в свою очередь, являются пищей для хищников. Пищевой цикл замыкают микроорганизмы, для которых отмершие организмы животных и растений служат питательной средой. Микроорганизмы превращают мертвое органическое вещество в неорганическое (CO_2 , H_2O , соли). В биосфере начинается новый цикл превращения неорганического в органическое вещество при участии солнечной энергии.

Целлюлоза (белое волокнистое аморфно-кристаллическое вещество), извлекаемая из древесины, используется для изготовления различных сортов бумаги, картона, искусственного волокна, пластмассы, полимерных пленок, взрывчатых веществ (бездымный порох).

Крахмал – полисахарид, накапливающийся в растениях. Представляет собой смесь двух полимеров. В макромолекулах крахмала сочетаются линейные (амилаза) и разветвленные (амилопектин) цепи.

Основным промышленным источником крахмала являются клубни картофеля и зерна кукурузных початков. Очищенный от белков, липидов и других веществ крахмал применяют для производства патоки, глюкозы, лимонной и молочной кислот, глицерина, а также этилового спирта в результате его ферментативного разложения (брожения).

Нуклеиновые кислоты так же, как и полисахариды, являются биополимерами. Звеном нуклеиновой кислоты является нуклеотид. Представленные на рис. 71 соединения служат исходным материалом для синтеза нуклеотидов.

Нуклеиновые кислоты различаются по составу входящих в них углеводов и гетероциклических оснований.

В дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК) содержатся фрагменты тимина (Т), цитозина (Г), аденина (А), гуанина (Г), фосфорной кислоты и дезоксирибозы (рис. 72).

В рибонуклеиновую кислоту (РНК) вместо тимина входит урацил, а вместо дезоксирибозы – рибоза.

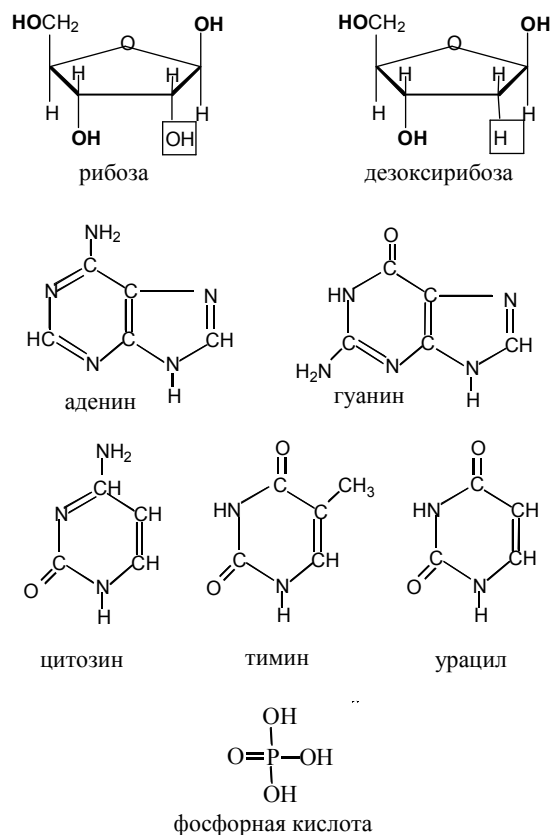


Рис. 71. Углеводы, азотсодержащие гетероциклические основания и фосфорная кислота, фрагменты которых входят в состав нуклеотидов

Первичная структура нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) – это последовательность нуклеотидных звеньев, связанных ковалентными связями в непрерывную цепь. Принцип построения цепи РНК такой же, как у ДНК, но есть и существенное различие. РНК состоит, как правило, из одной цепи, а ДНК представляет собой свернутую в спираль двойную цепь (рис. 73).

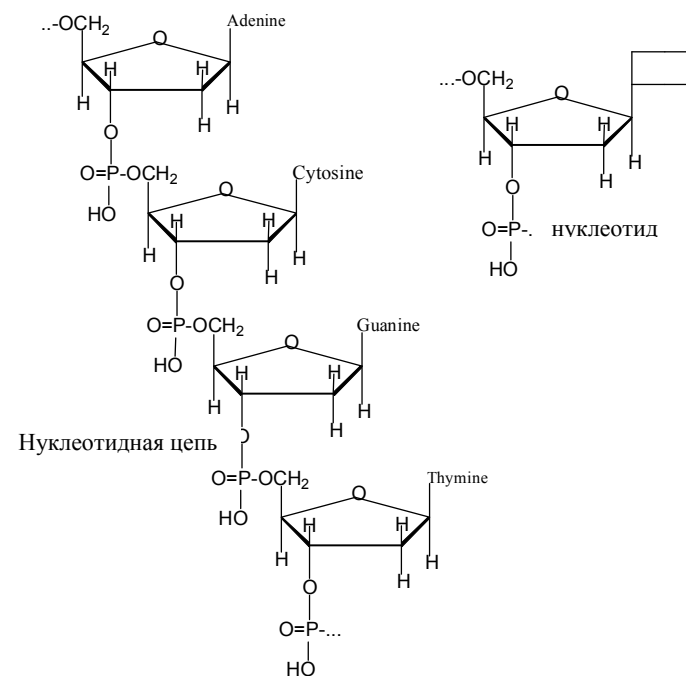


Рис. 72. Модель фрагмента полинуклеотидной цепи молекулы ДНК, включающей четыре нуклеотидных звена. Справа представлен нуклеотид, флажком отмечено положение гетероциклического основания

В 1953 г. 25-летний американец Джеймс Уотсон и 37-летний англичанин Френсис Крик доказали, что ДНК имеет структуру двойной спирали. Они объяснили способ хранения и воспроизведения генетической информации, записанной в структуре ДНК. За это открытие в 1962 г. Д. Уотсону, Ф. Крику и М. Уилкинсу была вручена Нобелевская премия.

Полинуклеотидная цепь ДНК скручена так, что по всей длине она доступна для «считывания информации» о строении тех или иных белков.

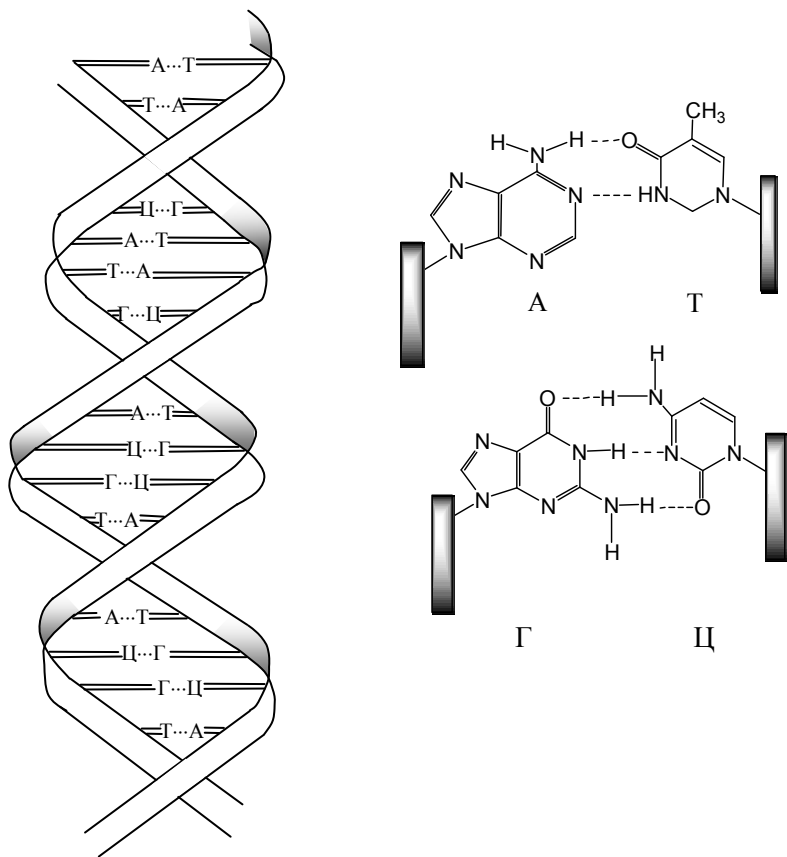


Рис. 73. Модель фрагмента двойной спирали ДНК, удерживаемой водородными связями

В двойной спирали цепи *комплементарны друг другу* (комплементарность от лат. complementum дополнение). Всегда напротив гетероциклического основания аденина (А) одной цепи находится основание тимин (Т), а напротив гуанина (Г) расположен цитозин (Ц) другой цепи. Спирали ДНК дополняют друг друга, соединяясь посредством водородных связей (рис. 73).

Линейная длина ДНК человека, расположенной в ядре клетки, около 1.5 м. Несмотря на огромную протяженность полинуклеотидной цепи, содержащей более 3 млрд нуклеотидов, молекула ДНК имеет в диаметре всего несколько нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), что позволяет ей размещаться в ядре клетки. При огромной длине общая масса всех молекул ДНК в теле человека не превышает 0,5 г.

ДНК хранит информацию о живой системе: цвет глаз, волос, пол, рост, цвет кожи, присущие человеку физические, психические, физиологические свойства и многое другое записано на отдельных участках полимерной молекулы – генах. *Ген – участок молекулы ДНК или единица наследственного материала, обеспечивающая формирование какого-либо признака организма и его передачу в ряду поколений.* Другими словами, ген представляет собой небольшой участок молекулы ДНК, содержащий нуклеотиды, расположенные в определенной последовательности.

Хранение информации о живом организме – важное, но не единственное свойство ДНК. Она также передает информацию о строении и функциях организма.

Если ДНК содержится в основном в ядрах клеток, то РНК находится в рибосомах и протоплазме клеток. Молекулы РНК имеют короткие цепи, насчитывающие лишь сотни и тысячи нуклеотидов.

Различия между близкими по химической природе молекулами ДНК и РНК объясняются функциями в клетке. Матричная или информационная РНК (м-РНК), транспортная РНК (т-РНК) и рибосомная РНК (р-РНК) обеспечивают синтез всего многообразия белков организма.

На расплетенном участке ДНК осуществляется синтез м-РНК. Это означает, что м-РНК имеет структуру соответствующего участка ДНК и становится носителем информации, копией гена «переписанного» участка ДНК. Сама ДНК непосредственно в биосинтезе белка не участвует.

Для этого существуют посредники: м-РНК копирует информацию о белке, т-РНК доставляет к месту синтеза белка аминокислоты (строительный материал белка), и при участии р-РНК осуществляется синтез белка.

Заметим, что при росте и обновлении тканей организма клетки делятся. Двойная спираль ДНК в ядре раскручивается и разделяется на две самостоятельные цепи. Каждая ветвь двойной цепи становится матрицей и достраивается в новую двойную спираль. Образование двух ДНК сопровождается делением ядра и клетки. Из одной образуются две новые клетки.

Процесс точного копирования ДНК, в результате которого образуются две одинаковые молекулы в виде двойных спиралей, называется *репликацией*. Строительным материалом новых ветвей двойной спирали служат нуклеотиды, находящиеся в живой клетке.

Генная инженерия

Расшифровка структуры молекулы ДНК человека была вчерне завершена в 2000 г.

В 2007 г. проф. Д. Уотсону (расшифровавшему структуру двойной спирали совместно с Ф. Криком и М. Уилкинсом) были подарены два DVD-диска с его геномом.

Генетическая информация конкретного человека позволит использовать её для генной терапии наследственных заболеваний, лечения диабета, гипертонии, прицельного уничтожения раковых клеток и т.д.

Генная инженерия – направление исследований в генетике с целью перестройки генов живых организмов и управления наследственностью. Знания о ДНК растений, животных и микробов позволяют создавать новые комбинации генетического материала, способного размножаться в клетке-хозяине и синтезировать интересующие человека соединения, например инсулин – лекарство от диабета.

Белки – природные высокомолекулярные соединения, полимерные цепи которых построены из остатков аминокислот, соединенных пептидными группами $[-NH-C(O)-]$. Белковая макромолекула может содержать от 50 до нескольких сотен и даже тысяч аминокислотных остатков. Относительно короткие молекулы, содержащие менее 50 аминокислотных остатков, условно относят к *пептидам*. Различие между белками и пептидами состоит в различной длине полипептидной цепи (рис. 74).

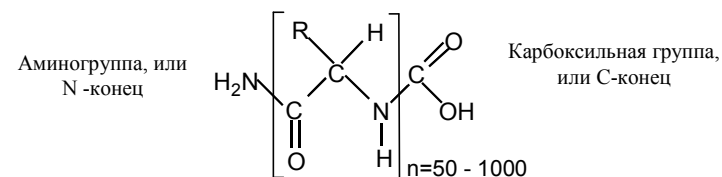
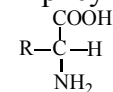


Рис. 74. Молекула белка

Практически все белки человека построены из 20 важнейших аминокислот (табл. 15).

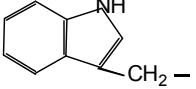
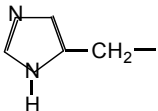
Аминокислоты – это карбоновые кислоты, в углеводородном радикале которых присутствуют аминогруппы:



Последовательность аминокислотных остатков, связанных в белковой цепи ковалентными пептидными связями, образует *первичную структуру белка*. Полипептидные цепи белка часто образуют спираль, закрученную в правую сторону (α -спираль). Так возникает *вторичная структура белка* за счет взаимодействия между атомами кислорода и водорода из рядом расположенных карбонильных и аминогрупп, которые могут образовывать между собой водородные связи (рис. 75).

Таблица 15

Важнейшие α-аминокислоты растительных и животных белков *

№	Название аминокислоты $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Радикал R в аминокислоте
1	Глицин	H-
2	Аланин	CH ₃ -
3	<i>Валин</i>	(CH ₃) ₂ CH-
4	<i>Лейцин</i>	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -
5	<i>Изолейцин</i>	CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CH-
6	Серин	HOCH ₂ -
7	<i>Треонин</i>	CH ₃ C(OH)H-
8	Аспарагиновая кислота	HO(O)CCH ₂ -
9	Глутаминовая кислота	HO(O)CCH ₂ CH ₂ -
10	Аспарагин	NH ₂ C(O)CH ₂ -
11	Глутамин	NH ₂ C(O)CH ₂ CH ₂ -
12	<i>Лизин</i>	NH ₂ (CH ₂) ₄ -
13	Аргинин	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2)_3- \end{array}$
14	Цистеин	HS-CH ₂ -
15	Цистин	HOOCCH(NH ₂)CH ₂ -S-S-CH ₂ -
16	<i>Метионин</i>	CH ₃ -S-CH ₂ CH ₂ -
17	<i>Фенилаланин</i>	C ₆ H ₅ CH ₂ -
18	Тирозин	HOС ₆ H ₄ CH ₂ -
19	<i>Триптофан</i>	
20	Гистидин	

*Курсивом выделены незаменимые аминокислоты.

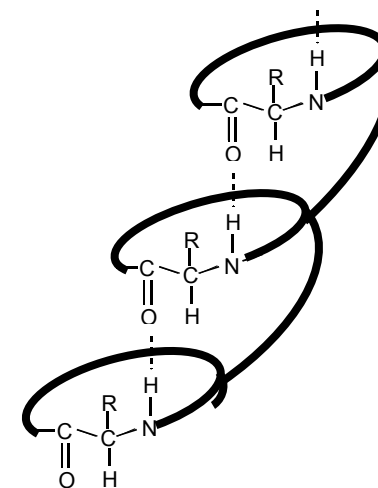
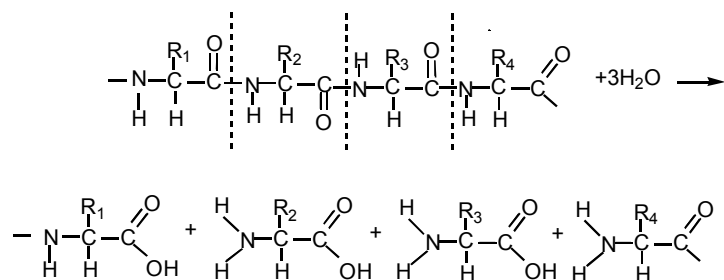


Рис. 75. Вторичная структура белка (α-спираль). Между спиралями существуют периодически повторяющиеся водородные связи

В некоторых белках (например, в коллагене) образование таких водородных связей приводит к возникновению складчатой (листовой) структуры белка, которую называют β-структурой.

Для организма нужны свободные аминокислоты, из которых можно строить разнообразные белки. Поэтому *белок*, попадающий в процессе пищеварения в желудочно-кишечный тракт, *в результате гидролиза* полностью *расщепляется* на свободные аминокислоты. При переваривании белковой пищи в организме человека происходит расщепление пептидных связей.

Образуются аминокислоты, которые всасываются в кровь и по кровеносной системе поступают во все органы. Из них организм в дальнейшем выстраивает новые белки или использует их для получения энергии.



Белок является строительным материалом любого организма. В табл. 16 приведен перечень некоторых функций ряда белков в организме человека.

Т а б л и ц а 16

Функции некоторых белков в организме

Функции белков	Виды белков
Катализаторы химических реакций	ферменты
Строительные ткани организма	коллаген
Образование мышечной ткани и регуляция работы мышц	актин, миозин
Регуляция биосинтеза белков и нуклеиновых кислот	гормоны
Переносчики вещества по организму	гемоглобин, миоглобин
Преобразование и утилизация энергии	родопсин, цитохромы
Накопление запасов энергии и вещества	проламины
Защита от чужеродных клеток	иммуноглобулин
Противовирусные функции	интерферон
Системы свертывания крови	тромбин, фибрин

Белки служат питательными веществами. В семенах многих растений (пшеница, кукуруза, бобовые, рис и др.), в мясе животных содержатся белки. К белкам относятся также альбумин – основной компонент яичного белка и казеин – главный белок молока.

В человеческом организме насчитывается около 10 тыс. молекул белков – катализаторов (ферментов), при воздействии которых осуществляется быстрый гидролиз пептидных связей.

Существуют белки, участвующие в регуляции клеточной и физиологической активности. К подобным белкам относятся многие гормоны, такие как инсулин, регулирующий обмен глюкозы, и гормон роста.

Особый вид белков наделяет организм способностью изменять форму и сокращаться. За эту функции отвечают входящие в структуру мышц актин и миозин. Опорную и защитную функции выполняют белки, скрепляющие органы и придающие им прочность. Наша кожа представляет собой белок – коллаген, а волосы и ногти состоят из прочного нерастворимого белка – кератина.

Первый белок, у которого расшифровали первичную структуру, был инсулин (1954 г.). Инсулин регулирует количество сахара в крови. Его молекула состоит из двух полипептидных цепочек, одна из которых содержит 21 аминокислотный остаток, а другая – 30 остатков. Цепочки соединены двумя дисульфидными мостиками (–S–S–). Для медицинских целей инсулин получают из поджелудочной железы животных. В настоящее время осуществлен полный химический синтез инсулина человека с применением генной инженерии.

Перечень функций белков позволяет отнести живые организмы к форме существования белковых тел.

Краткий итог темы

1. Нефть и природный газ – основные природные ресурсы для получения вещества и энергии. Ядерная и гидроэнергетика существенно уступают электростанциям, сжигающим природное органическое топливо.

2. Промышленное производство полимерных материалов, лекарств, лаков, красок стало возможным только благодаря химической переработке нефти.

3. Среди биополимеров целлюлоза – один из наиболее распространенных возобновляемых природных веществ в мире живых систем. Естественный ежегодный прирост различных пород деревьев в лесах, а также хлопка, льна и других растений на сельскохозяйственных полях служит ресурсом для промышленной переработки и получения биополимеров.

4. Расшифровка структуры такого биополимера, как дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) позволила объяснить способ хранения и воспроизведения генетической информации, записанной в структуре ДНК живого организма.

5. Открылись перспективы использования генетической информации конкретного человека для генной терапии наследственных заболеваний, а также лечения диабета, гипертонии, прицельного уничтожения раковых клеток и т.д.

6. Генная инженерия как новая отрасль молекулярной биологии и биохимии направлена на практическую реализацию знаний о ДНК растений, животных и микробов для целенаправленного создания новых комбинаций генетического материала, способного размножаться в клетке-хозяине и синтезировать интересующие человека соединения.

Термины для запоминания

Алкадиены – углеводороды, в которых, кроме σ -связей, содержатся две двойные связи (π -связи).

Алканы – углеводороды с линейным и разветвленным строением углеродных цепей, в которых углеродные атомы соединены простыми (одинарными) σ -связями.

Алкены – углеводороды, в которых, кроме σ -связей, содержится одна π -связь.

Алкины – углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь.

Аминокислота – молекула, в углеводородном радикале которой присутствуют карбоксильная и аминогруппа.

Арены – ароматические углеводороды, содержащие в молекуле одну или несколько циклических группировок, называемых бензольными кольцами.

Белки – природные высокомолекулярные соединения, полимерные цепи которых построены из остатков аминокислот, соединенных пептидными связями.

Бензин – смесь углеводородов, выкипающая при разгонке нефти в интервале температур 40 – 185 °С и содержащая до 70% ациклических углеводородов с преимущественным содержанием н-гептана (C_7H_{16}) и изооктана (C_8H_{18}).

Биополимеры – природные высокомолекулярные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и их производные, выполняющие разнообразные биологические функции в живом организме.

Битум – дисперсная система, состоящая из твердых частичек дисперсной фазы (асфальтенов), распределенных в дисперсионной среде (нефтяные масла и смолы).

Высокомолекулярные соединения, или **полимеры** – соединения с молекулярной массой порядка 10^4 – 10^6 г/моль. Длина макромолекул полимера обычно превосходит поперечное сечение примерно в 1000 раз.

Ген – участок молекулы ДНК, или единица наследственного материала, обеспечивающая формирование какого-либо признака организма и его передачу в ряду поколений.

Генная инженерия – направление исследований в генетике с целью перестройки генов живых организмов и управления наследственностью.

Гетероциклические соединения – органические соединения, молекулы которых содержат в цикле наряду с атомами углерода и водорода, один или несколько атомов таких элементов, как азот N, кислород O и сера S.

Гудрон – вязкая жидкость черного цвета или твердая масса, образующаяся в качестве остатка в результате отгонки из нефти углеводородов, выкипающих при температурах до 600 °С. Его применяют при изготовлении дорожных и строительных битумов.

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) – биополимер с функциями хранения и воспроизведения генетической информации, записанной в структуре ДНК.

Дизельное топливо – смесь углеводородов, выкипающая при разгонке нефти в интервале температур 180–360 °С. Используется в двигателях внутреннего сгорания.

Керосин – смесь алканов, циклоалканов и бициклических ароматических соединений, например нафталина, выделяемая в результате перегонки нефти в интервале температур 110 – 320 °С.

Крахмал – полисахарид, накапливающийся в растениях. Представляет собой смесь двух полимеров, построенных из α-D-глюкопиранозных фрагментов $[C_6H_{10}O_5]_m$, где $m = 200-1000$. В макромолекулах крахмала сочетаются линейные (амилаза) и разветвленные (амилопектин) цепи.

Мазут – темно-коричневая жидкость, которая используется в основном в качестве топлива для паровых котлов. Мазут содержит нефтяные смолы, асфальтены, карбены,

карбониды и металлы (главным образом V, Ni, Fe), а также серу и азотсодержащие органические соединения.

Наполнители – твердые или газообразные вещества, изменяющие структуру и механические свойства пластмассы. Формование полимера со стекловолокном дает прочный материал – *стеклопластик*, использование в качестве наполнителя пузырьков газа позволяет получить легкие пластмассовые изделия – *пенопласты*.

Нефть – светлая или почти черная природная смесь жидких органических соединений – алифатических, алициклических, ароматических и гетероциклических углеводородов.

Нефтяные масла – светлые или слегка окрашенные вязкие жидкости выделяются при разгонке нефтяных фракций, кипящих при 300 – 600 °С. Используются в качестве смазочных материалов.

Нефтяные смолы – полициклические ароматические соединения, содержащие в гетероциклах такие функциональные группы, как =N–H, –S–H, –COOH и др. Используются главным образом в качестве добавок к строительным битумам, улучшая их пластичность и адгезионные свойства.

Нуклеиновые кислоты – дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК).

Петролейный эфир – жидкая смесь углеводородов, выделяемая из нефти и выкипающая при температурах до 40 °С.

Пиролиз – процесс разложения углеводородов, который осуществляется при высокой температуре без доступа воздуха для получения главным образом непредельных и ароматических углеводородов.

Пластмассы – полимерные материалы, формуемые в изделия в пластическом состоянии обычно при повышенной температуре и под давлением.

Природный газ – смесь углеводородов, состоящая в основном из метана CH_4 (до 98 об. %).

Рибонуклеиновые кислоты (РНК) – полимерные молекулы, считывающие информацию (матричная РНК), участвующие непосредственно в синтезе белка (рибосомная РНК) и снабжающие аминокислотами участки синтеза белка (транспортные РНК).

Углеводороды – органические соединения, состоящие из двух химических элементов – углерода и водорода. Первый представитель углеводородов метан – CH_4 .

Целлюлоза – полисахарид, накапливающийся в растениях, полимерная линейная молекула из β -D-глюкопиранозных фрагментов $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ или $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$, где $n = 3000-14000$. Входит в состав стенок клеток растений и некоторых микроорганизмов.

Циклоалканы – циклические углеводороды, содержащие только σ -связи.

Вопросы для проверки знаний

1. Какие углеводороды входят в состав нефти?
2. С какой операции начинается переработка сырой нефти?
3. Перечислите фракции, которые получают при перегонке нефти.
4. Какой процесс называют пиролизом?
5. Какой фрагмент макромолекулы называют её структурным звеном?
6. В чем сущность процесса полимеризации?
7. Существуют ли различия в молекулярных структурах крахмала и целлюлозы?
8. Почему крахмал называют «основным запасным веществом» растений, а целлюлозу основным «конструкционным материалом» растений?
9. Почему из клетчатки можно получить волокно, а из крахмала – нет?
10. Какие вещества называют белками?
11. Какую связь называют пептидной?
12. Чем отличается молекула α -аминокислоты от молекулы белка и в чем сходство между ними?
13. Имеют ли белки температуры плавления и кипения?

14. Почему белки нельзя долго заменять пищей, содержащей только жиры и углеводы?
15. Какую роль играют нуклеиновые кислоты в живом организме?
16. Где в живом организме находится основное количество ДНК?
17. Какое соединение называют нуклеотидом?
18. Назовите основные свойства ДНК.
19. Что такое ген?
20. Какую роль играют в организме РНК?

Упражнения

1. Изобразите структурное звено бутадиенового каучука.
2. В чем различие между синтетическими и природными высокомолекулярными соединениями?
3. Что такое структурное звено в макромолекуле?
4. В чем сущность процесса полимеризации?
5. В чем сущность процесса поликонденсации?
6. *Чем различаются радикальная и ионная полимеризация?
7. *Объясните, чем отличается регулярный полимер от нерегулярного? Приведите примеры.
8. Нормальное содержание глюкозы в крови человека 80-120 мг в 100 мл. Как регулируется содержание глюкозы в крови?
9. Объясните, почему, когда человек работает физически, ему становится жарко?
10. Из 200 г мелких древесных опилок, содержащих 60 % клетчатки, гидролизом получено 36 г глюкозы. Определите массовую долю выхода глюкозы.
11. Длина ДНК в ядре клетки человека 1.5 м. Докажите, что существование ДНК в ядре возможно, несмотря на такую длину.
12. Как вы думаете, каким образом «штампуются» молекулы белков с помощью ДНК, если известно, что ни ДНК, ни РНК по своему химическому составу не похожи на белки?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебн. пособие для вузов; 30 изд., испр. /М.: Дрофа, 2008. – 728 с.
2. Вольхин, В. В. Общая химия. Основной курс: учебн. пособие, 2-е изд., перераб. и доп. /В. В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 464 с.
3. Вольхин, В. В. Общая химия. Специальный курс: учебн. пособие, 2-е изд., перераб. и доп. /В. В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 448 с.
4. Вольхин, В. В. Общая химия. Избранные главы: учебн. пособие, 2-е изд., перераб. и доп. /В. В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 384 с.
5. Семчиков, Ю. Д. Высокмолекулярные соединения: учеб. для вузов /Ю. Д. Семчиков. – Н. Новгород: изд. ННГУ им. Н. И. Лобачевского; М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 368 с.

Дополнительная

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов /Ю.А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд и др.; под ред. Ю. А. Ершова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш шк., 2000. – 560 с.
2. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2003. – 557 с.
3. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия / Н.А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2008. – 544 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Тема 1. Фазовые превращения вещества.....	5
1.1. Однокомпонентные системы.....	7
1.2. Двухкомпонентные системы.....	15
Краткий итог темы.....	18
Термины для запоминания.....	20
Вопросы для проверки знаний.....	20
Упражнения.....	21
Тема 2. Дисперсные системы.....	22
2.1. Классификация дисперсных систем.....	22
2.2. Поверхностное натяжение.....	28
2.3. Процессы на границе раздела фаз.....	31
Адгезия.....	32
Адсорбция.....	33
2.4. Поверхностно активные вещества (ПАВ).....	38
2.5. Наночастицы.....	41
Краткий итог темы.....	43
Термины для запоминания.....	44
Вопросы для проверки знаний.....	46
Упражнения.....	46
Тема 3. Растворы.....	47
3.1. Способы выражения концентрации раствора.....	49
Растворимость.....	51
3.2. Термодинамика процесса растворения.....	51
Растворимость твердых веществ в воде.....	52
Растворимость органических жидкостей в воде.....	53
Растворимость газов в воде. Закон Генри.....	54
3.3. Физические свойства растворов. Закон Рауля.....	57
Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.....	61
Краткий итог темы.....	63
Термины для запоминания.....	64
Вопросы для проверки знаний.....	64
Упражнения.....	65
Тема 4. Растворы электролитов.....	66
4.1. Электролитическая диссоциация.....	66
4.2. Реакции электролитов.....	72
4.3. Превращение энергии химической реакции в	

электрическую энергию.....	77
4.4. Электродные потенциалы и электродвижущая сила.....	81
Вычисление электродных потенциалов.....	84
4.5. Источники превращения энергии химической	
реакции в электрическую энергию.....	86
Гальванические элементы.....	86
Топливные элементы.....	88
Аккумуляторы.....	88
4.6. Превращение электрической энергии	
в электролизерах.....	90
Промышленное получение натрия.....	90
Промышленное получение алюминия.....	91
Промышленное получение хлора, щелочи и	
водорода.....	93
Очистка (рафинирование) меди.....	96
Краткий итог темы.....	98
Термины для запоминания.....	99
Вопросы для проверки знаний.....	100
Упражнения.....	101
Тема 5. Металлы.....	102
Физические свойства металлов.....	104
Химические свойства металлов.....	106
Металлы <i>s</i> -элементов.....	109
Металлы <i>p</i> -элементов.....	111
Металлы <i>d</i> -элементов.....	113
Коррозия металлов. Защита от коррозии.....	118
Металлы <i>f</i> -элементов.....	121
Ядерные реакции.....	124
Атомная бомба.....	125
Атомная электростанция.....	126
Краткий итог темы.....	129
Термины для запоминания.....	130
Вопросы для проверки знаний.....	131
Упражнения.....	131
Тема 6. Неметаллы.....	133
6.1. Элементы 18 группы. благородные газы.....	134
6.2. Элементы 17 группы. Галогены.....	134
6.3. Элементы 16 группы. Кислород. Сера.....	137
6.4. Элементы 15 группы. Азот.....	138
6.5. Элементы 14 группы. Углерод. Кремний.....	139
Углерод.....	139

Аллотропия углерода.....	141
Кремний. Силикаты и алюмосиликаты.....	144
Краткий итог темы.....	150
Термины для запоминания.....	151
Вопросы для проверки знаний.....	152
Упражнения.....	152
Тема 7. Органические соединения.....	153
7.1. Классификация органических соединений.....	155
7.2. Нефть и природный газ.....	157
Петролейный эфир.....	157
Бензин.....	157
Керосин.....	158
Дизельное топливо.....	159
Нефтяные масла и смолы.....	160
Мазут, гудрон, битум.....	160
Природный газ.....	161
7.3. Высокомолекулярные соединения (полимеры).....	162
Полиэтилен.....	163
Полипропилен.....	164
Тетрафторэтилен (тефлон).....	165
Поливинилхлорид.....	165
Полистирол.....	166
Полиметилметакрилат.....	167
Полиакрилонитрил.....	168
7.4. Биополимеры.....	168
Целлюлоза.....	168
Крахмал.....	170
Нуклеиновые кислоты.....	170
Генная инженерия.....	175
Белки.....	176
Краткий итог темы.....	181
Термины для запоминания.....	182
Вопросы для проверки знаний.....	185
Упражнения.....	186
Список рекомендуемой литературы.....	189

