

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Баламирзоев Назим Лиодинович
Должность: И.о. ректора
Дата подписания: 21.08.2023 17:18:41
Уникальный программный ключ:
2a04bb882d7edb7f479cb266cb4aa2edebcea849

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*Абакаров Г.М., Мурсалова М.Г., Ихласова Б.И., Гаджимурадова Р.М.,
Буганов Х.А.*

Теоретические основы химии

КУРС ЛЕКЦИЙ

учебное пособие

для студентов технических вузов
Часть II

Махачкала 2010

УДК 54.001(075.8)
ББК 24я73
Т338

Теоретические основы химии. Курс лекций. Часть II- Махачкала: ГОУ ВПО «ДГТУ», 2010. с.

Курс лекций по теоретическим основам химии составлен в соответствии с программой «Химия» для студентов технических вузов. Курс лекций рассчитан на изучение дисциплины в течение семестра (17-18 недель). Основное содержание курса составляет изучение основных понятий и законов химии, видов химической связи свойств растворов, кинетики и термодинамики химических, и электрохимических процессов.

Учебное пособие написано коллективом преподавателей кафедры химии технологического факультета ДГТУ в соответствии с действующей программой по химии для специальностей технического вуза.

Пособие включает в себя общетеоретические темы, составляющие основу химической подготовки студентов. Вместе с тем в нем рассмотрены основные концепции и законы, определяющие химическую форму движения материи, которые и составляют учебный предмет «Химия»: теория строения веществ, периодический закон, элементы химической термодинамики, химическая кинетика, теория растворов.

Составители: д.х.н., проф. Абакаров Г.М.,
к.х.н., доц. Мурсалова М.Г.,
к.т.н., доц. Ихласова Б.И.,
к.х.н., доц. Гаджимурадова Р.М.,
к.х.н., доц. Буганов Х.А.

Рецензенты: зав.кафедрой экологической химии и технологии ДГУ, д.т.н., профессор Алиев З.М.
доцент кафедры химии ДГТУ, д.х.н. Султанов Ю.М.

Печатается по решению Совета Дагестанского государственного
технического университета от _____ 2010 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ЛЕКЦИЯ 1	4
Классификация дисперсных систем. Методы их получения и очистки	
ЛЕКЦИЯ 2	12
Свойства коллоидных растворов	
ЛЕКЦИЯ 3	27
Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества (ПАВ)	
ЛЕКЦИЯ 4	40
Общие свойства металлов и их соединений	
ЛЕКЦИЯ 5	54
Сплавы. Твердые растворы. Интерметаллические соединения	
ЛЕКЦИЯ 6	62
Коррозия металлов и методы защиты	
ЛЕКЦИЯ 7	71
Магний, кальций	
ЛЕКЦИЯ 8	77
Жесткость природных вод	
ЛЕКЦИЯ 9	82
Основы химии вяжущих веществ	
ЛЕКЦИЯ 10	96
Полимеры	
ЛЕКЦИЯ 11	106
Основные характеристики макромолекул	
ЛЕКЦИЯ 12	112
Классификация методов в аналитической химии	
ЛИТЕРАТУРА	124

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Лекция 1

Классификация дисперсных систем. Методы их получения и очистки

Системы, в которых хотя бы одно вещество находится в раздробленном (измельченном) состоянии называются дисперсными.

Это системы, в которых мелкие частицы вещества (дисперсная фаза) распределены в однородной среде (дисперсионная среда). Дисперсные системы (ДС) имеют два характерных признака: **гетерогенность** и **дисперсность**. Гетерогенность означает наличие нескольких фаз, как минимум – двух. Одна из фаз должна быть раздроблена, т.е. дисперсна. **Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено хотя бы в одном направлении.** Если оно раздроблено только по высоте, образуются пленки (ткани, пластины). Если вещество раздроблено и по высоте, и по ширине, то образуются волокна, нити, капилляры. Если же вещество раздроблено по всем трем направлениям, то образуются частицы. Дисперсность (раздробленность) – D - величина, обратная поперечному размеру частиц – d , $D = 1/d$.

Характерным свойством ДС является наличие большой межфазной поверхности. **Межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы (V) или её массы (m) называется удельной поверхностью $S_{уд}$.** $S_{уд} = S_{1,2}/V$. Удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности: $S_{уд} = k \cdot D$, где k – коэффициент формы частиц, для кубических и сферических частиц $k=6$. Необходимо подчеркнуть, что *самую большую удельную поверхность имеют частицы дисперсной фазы в коллоидных системах.*

Дисперсные системы очень разнообразны, их классифицируют по нескольким признакам, некоторые из классификаций приведены в табл.1.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем

Признак классификации	Название системы
Размер частиц дисперсной фазы 1-10 нм или 10^{-7} - 10^{-6} см 10 нм – 1 мкм или 10^{-6} - 10^{-5} см 1 – 100 мкм или 10^{-5} – 10^{-3} см более 100 мкм или более 10^{-3} см	Ультрадисперсная (нанодисперсная) Высокодисперсная Микрогетерогенная Грубодисперсная
Фракционный состав частиц Частицы одного размера Частицы разного размера	Монодисперсные Полидисперсные
Концентрация частиц дисперсной фазы Малая Большая	Свободнодисперсная Связнодисперсная

Характер взаимодействия дисперсных частиц с дисперсионной средой: Слабое сильное	Лиофобная Лиофильная
Характер распределения фаз: Сплошное Сетка тонких прослоек	Континуальная Биконтинуальная

Наиболее часто используемая классификация ДС по агрегатному состоянию фаз была предложена В.Оствальдом. Представим её тоже в виде таблицы.

Таблица 2

Классификация по агрегатному состоянию фаз

<i>Агрегатное состояние дисперсной фазы</i>	<i>Агрегатное состояние дисперсионной среды</i>	<i>Условное обозначение ф/с</i>	<i>Название системы</i>	<i>Примеры</i>
Г	Г	Г/Г	аэрозоли	атмосфера Земли
Ж	Г	Ж/Г		туман, слоистые облака
ТВ	Г	ТВ/Г		дымы, пыли, перистые облака
Г	Ж	Г/Ж	газовые эмульсии, пены	газированная вода, мыльная пена, лечебный кислородный коктейль, пивная
Ж	Ж	Ж/Ж	эмульсии	молоко, масло сливочное, маргарин, кремы и т. д.
ТВ	Ж	ТВ/Ж	лиозоли, суспензии	лиофобные коллоидные растворы, суспензии, пасты, краски и т. д.
Г	ТВ	Г/ТВ	твердые пены	пемза, твердые пены, пенопласт, активированный уголь, пенобетон, хлеб, пористые тела в газе и т. д.

ж	тв	ж/т в	твердые эмульсии	вода в парафине, природные минералы с жидкими включениями, пористые тела в жидкости
тв	тв	тв/т в	твердые золи	сталь, чугун, цветные стекла, драгоценные

Высокодисперсные лиофобные системы типа **тв/ж** называются **золями или коллоидными растворами**. В них вещество раздроблено до частиц размерами $10^{-7} - 10^{-5}$ см, невидимых в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из множества молекул или ионов. Совокупность этих частиц представляет собой отдельную термодинамическую фазу, называемую **дисперсной**. Среда, в которой распределены эти дисперсные частицы, называется **дисперсионной**.

Методы получения коллоидных систем

Лиофобные золи (коллоидные системы) по размерам частиц занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами, поэтому получать их, в принципе, можно как измельчением более крупных частиц до коллоидных размеров, так и укрупнением молекул и ионов, образованием из них агрегатов коллоидных размеров. Поэтому все методы получения дисперсных частиц и систем можно разделить на две большие группы: диспергационные и конденсационные.

Диспергационные методы

Существенные черты диспергационных методов: 1) измельчение производится в инертной среде; 2) диспергирование является несамопроизвольным процессом. Образование дополнительной межфазной поверхности происходит за счет совершения внешней работы. В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на механическое, ультразвуковое и электрическое диспергирование.

Процессы диспергирования твердых тел, жидкостей и газов имеют существенные различия. Поэтому рассмотрим их отдельно для каждого агрегатного состояния вещества.

Диспергирование твердых материалов

Для диспергирования твердых тел используют механические (дробление, истирание и т.п.), электрические (распыление в электрическом поле) методы, взрыв. Эти процессы широко применяют в промышленности: в строительстве при производстве цементов и бетонов, в пищевой промышленности для помола зерна и других продуктов, в энергетике (измельчение угля), в производстве красок, наполнителей и т.д. Объемы этих

производств весьма велики. Например, мировое производство порошков превышает 1 млрд т в год. Поэтому затраты на промышленные процессы диспергирования огромны. Совершенствование методов диспергирования может приносить весьма большие экономические результаты.

Самый распространенный способ — *механическое измельчение*. Оно используется во многих технологических процессах. Для этой цели разработаны соответствующие установки (мельницы, дробильные аппараты и т.п.). В них измельчаемый материал подвергается сильному механическому нагрузкам (растяжению, сжатию, ударам). Нагрузки создают высокий уровень напряжений, под действием которых массивные образцы разрушаются на мелкие частицы. Процесс измельчения идет достаточно эффективно в случае хрупких материалов (многие минералы, керамика, стекло). Пластичные материалы (металлы) диспергировать гораздо труднее. Механические нагрузки вызывают вначале большую пластическую деформацию и только после этого происходит их разрушение. Поэтому механическое диспергирование пластичных материалов до достаточно мелких частиц требует очень больших энергетических затрат.

В лабораторных условиях диспергирование до размера частиц в несколько десятков микрон обычно проводят в шаровых мельницах см.рис1. Измельчаемый материал помещают в цилиндрическую камеру, где находятся шары из материала с высокой твердостью (сталь, агат, фарфор). При вращении камеры шары наносят многократные удары по исходному материалу и постепенно измельчают его на все более мелкие частицы. Форма и размер отдельных частиц при таком способе помола могут сильно различаться.

Более эффективны вибрационные мельницы, в которых измельчаемый материал подвергается действию периодических механических колебаний, а также струйные и коллоидные мельницы, в которых дополнительное измельчение (до 0,1-1 мкм) достигается благодаря взаимным ударам и истиранию дисперсных частиц в узком зазоре между быстро вращающимся ротором (10-20 тыс.об/мин) и неподвижным корпусом (статором) см.рис.2.

Механическое диспергирование играет большую роль во многих природных процессах, например при выветривании и эрозии горных пород. Еще один важный аспект — продукты измельчения, особенно высокодисперсные фракции помолов, часто служат причиной сильных загрязнений воздушного бассейна, воды и почв. Поэтому диспергирование (техническое и природное) может наносить значительный ущерб окружающей среде; в связи с этим требуются специальные методы защиты природы.

Кроме механического диспергирования используют несколько более сложных вариантов. *Ультразвуковой метод* с частотой колебаний порядка 20 тыс. Гц применяют для диспергирования твердых материалов, помещенных в жидкость. Диспергирование происходит за счет разрывающих усилий. Ультразвук создает в небольших локальных объемах

жидкости резкие чередования сжатия и расширения, что приводит к разрушению материалов и их диспергированию. Ультразвуковой метод удобен для получения дисперсных частиц металлов в органических жидкостях (органозолей), а также коллоидных растворов серы, гипса, графита, крахмала, красящих пигментов, гидрофильных полимеров в воде и т.д

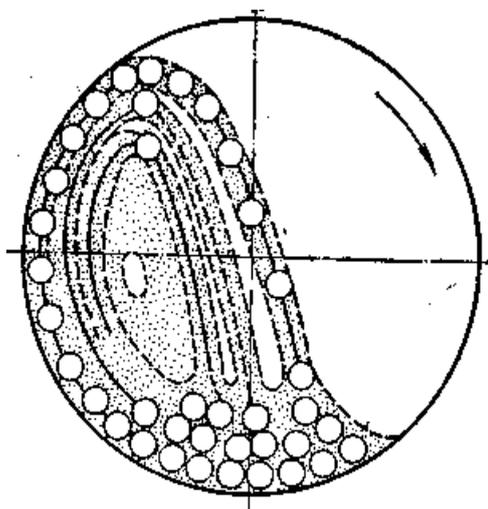


Рис 1. Шаровая мельница (схема).

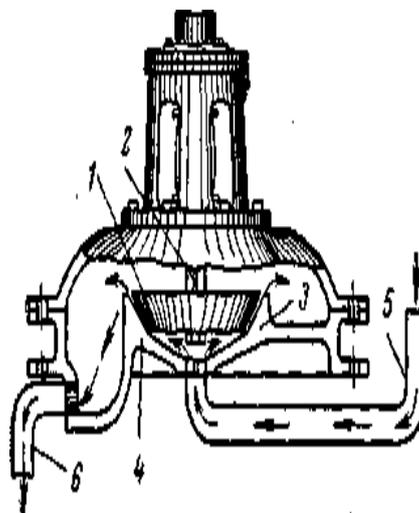


Рис.2. Схема коллоидной мельницы:
1- конический диск ротора; 2- вал ротора; 3- статор; 4-пришлифованные рабочие поверхности.

Электрическое или электрогидравлическое диспергирование основано на действии разряда высокого напряжения в диэлектрической жидкой среде. При электрическом методе диспергирования используют вольтовую дугу между электродами из диспергируемого материала (металла), которые помещены в воду. Высокая температура дуги приводит к распылению металла в виде очень мелких частиц. Метод был изобретен Г. Бредигом в 1898 г. Для получения более стойких гидрофобных золей в воду вводят следы стабилизирующих электролитов. Таким образом, получают гидрозоль щелочных металлов.

Сведберг усовершенствовал этот метод, сделав его пригодным для получения органозолей. Для этого он применил переменный ток высокой частоты, а сами электроды помещал в металлический порошок, лежащий на дне сосуда в дисперсионной среде. Таким образом получены органозоли железа, никеля, алюминия, хрома и других металлов.

Таким образом, сущность метода заключается в распылении металла электрода в вольтовой дуге, а также в конденсации паров металла, образующихся при высокой температуре. Поэтому электрический способ соединяет в себе черты диспергационных и конденсационных методов.

Диспергирование жидкостей. Для диспергирования жидкостей и получения мелких капель в аэрозолях и эмульсиях используют преимущественно механические методы: встряхивание; быстрое перемешивание, сопровождаемое кавитационными разрывами; воздействие ультразвука. Применяют также распыление при течении жидкости через тонкие отверстия и при быстром движении струи. Неустойчивость струи с последующим дроблением на отдельные капли возникает при достаточно большой скорости. Процессы диспергирования жидкостей имеют большое прикладное значение в энергетике — для обеспечения эффективного сжигания жидкого топлива; в медицине; при приготовлении различных эмульсионных систем (в частности, для дезинфекции).

Диспергирование газов. Для получения газовых пузырьков в жидкости применяют несколько вариантов диспергирования:

1) ***барботирование*** — прохождение газовой струи через жидкость с достаточно большой скоростью, при которой струя становится неустойчивой и начинает дробиться на отдельные небольшие пузырьки;

2) ***одновременное течение жидкости и газа*** через устройства, которые смешивают эти потоки; при этом формируются газовые пузырьки; в качестве диспергирующих устройств используют пористые перегородки, узкие трубки, мембраны, сопла и т.п.

Конденсационные методы

Эти методы позволяют получать высокодисперсные и ультрадисперсные частицы, поэтому их широко используют в нанотехнологиях. Рассмотрим физические и химические конденсационные методы.

Физические конденсационные методы. Основным принципом получения дисперсных частиц с использованием методов этой группы заключается в выделении частиц новой фазы из пара (при конденсации) или из жидкости (при кристаллизации). Образование дисперсных частиц происходит в результате фазового перехода. Необходимое условие физической конденсации состоит в отклонении исходной гомогенной системы (пара или жидкости) от состояния термодинамического равновесия, что достигается соответствующим изменением температуры или давления. Например, изменение температуры и давления используют для получения аэрозолей. Так, в системе, содержащей насыщенные пары воды, при понижении температуры образуется туман. Аналогичные процессы конденсации имеют место и в том случае, когда воздух содержит насыщенные пары таких веществ, как оксид фосфора(V), оксид цинка, сера, мышьяк и др. В этом случае при понижении температуры происходит образование твердых частиц и образуется дым.

Конденсация из паров. Для получения металлических наночастиц широко применяют двухстадийные физические методы конденсации из паров. Первая стадия заключается в диспергировании металла до атомных

размеров с образованием пара, вторая стадия состоит в последующей конденсации этих паров и образовании наночастиц. Существует несколько вариантов этой методики: **метод молекулярных пучков, аэрозольный метод, плазменный метод, метод распылительной сушки, золь-гель метод** и др.

Метод замены растворителя. Метод основан на изменении состава и свойств дисперсионной среды. Если, например, спиртовой раствор серы, фосфора или канифоли влить в воду, вследствие понижения растворимости вещества в новом растворителе раствор становится пересыщенным и часть вещества конденсируется, образуя частицы дисперсной фазы. Метод замены растворителя используют для решения ряда современных задач нанотехнологии. С его помощью в 1986 году впервые было получено соединение с высокотемпературной сверхпроводимостью.

Химическая конденсация

В этих случаях вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции. Этот метод широко применяют для получения коллоидных растворов (золей). Впервые его применил М.Фарадей (1857) для синтеза частиц коллоидного золота размером 5-20 нм. Чтобы в ходе реакции образовался коллоидный раствор, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение, по крайней мере, трех условий:

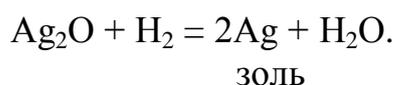
1) чтобы вещество дисперсной фазы было нерастворимо в дисперсионной среде;

2) чтобы скорость образования зародышей кристаллов дисперсной фазы была гораздо больше, чем скорость роста кристаллов; это условие выполняется обычно тогда, когда концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании;

3) чтобы одно из исходных веществ было взято в избытке, именно оно является стабилизатором.

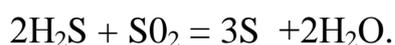
Методы химической конденсации разнообразны — практически любая химическая реакция, приводящая к образованию новой фазы, может служить способом получения коллоидного раствора. Приведем несколько примеров:

1. Реакция восстановления:

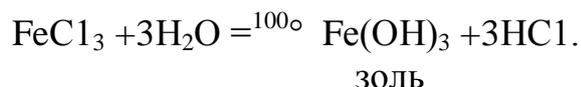


Эту реакцию проводят в присутствии стабилизатора (танин, крахмал, желатин).

2. Реакция окисления:



3. Реакция гидролиза:



К методам химической конденсации относят также *гидротермальный синтез* – наиболее эффективный современный метод получения неорганических дисперсных наноразмерных частиц, комбинированные *гидротермально-микроволновый и гидротермально-электрохимический синтезы*, используемые для получения наночастиц оксидов, сульфатов, ферритов, тонких наноразмерных пленок солей и нанотрубок и *синтез в микрореакторах или темплатный синтез*.

Пептизация

Особняком стоит метод *пептизации*, который состоит в следующем. Измельченный материал (сажа, графит, глина) или промытый осадок вещества, полученный в результате химической реакции осаждения, промывают небольшим количеством раствора пептизатора, в результате образуется высокодисперсная система. Пептизировать можно далеко не все осадки; плотные, тяжелые осадки не поддаются пептизации, наоборот, рыхлые, студенистые осадки, особенно свежеприготовленные, легко пептизируются.

Пептизация — это нарушение связей между слипшимися частицами. Чем слабее эти связи, тем легче происходит пептизация.

Методы очистки коллоидных растворов

Полученные тем или иным способом коллоидные растворы обычно очищают от низкомолекулярных примесей (молекул и ионов). Удаление этих примесей осуществляется методами диализа, электродиализа, ультрафильтрации.

Диализ был разработан еще Грэмом в 1861 г. Коллоидный раствор, подлежащий очистке, наливают в сосуд, который отделен *полупроницаемой мембраной* от другого сосуда с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемой (т. е. проницаемой для молекул и ионов, но непроницаемой для частиц дисперсной фазы) мембраны применяют пергамент, целлофан, коллодий, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы. В результате диффузии низкомолекулярные примеси переходят во внешний раствор.

Электродиализ обусловлен миграцией ионов через мембрану под действием приложенной разности потенциалов порядка 40 В/см. Предложено много конструкций электродиализаторов. Схема относительно простого электродиализатора, применявшегося Паули, приведена на рис. 3

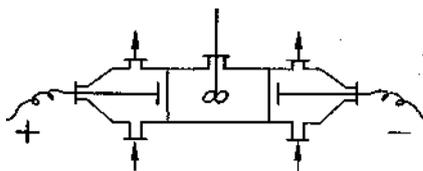


Рис. 3 Схема электродиализатора

Диализатор состоит из трех стеклянных камер, разделенных полупроницаемыми перегородками. В боковых камерах установлены электроды, на которые от внешнего источника постоянного тока подается разность потенциалов. В боковых камерах находится дистиллированная вода, которая непрерывно сменяется. Очищаемый золь, находящийся в средней камере, перемешивается мешалкой.

Ультрафильтрацией называется диализ, проводимый под давлением во внутренней камере. По существу, ультрафильтрация является не методом очистки зольей, а лишь методом их концентрирования. -

Применяя для ультрафильтров мембраны с определенной пористостью, можно в известной мере разделить по размерам коллоидные частицы и одновременно приближенно определить их размеры. Этим способом были определены размеры частиц ряда вирусов и бактериофагов.

Обратный осмос. При фильтрации растворов под давлением через мембраны с еще более тонкими порами, например, ацетатцеллюлозные ($\tau = 10^{-7}$ см) происходит задержка не только дисперсных частиц, но и молекул и ионов в растворах электролитов. Этот процесс, называемый **гиперфильтрацией** или **обратным осмосом**, широко применяется в настоящее время для очистки природных и технических вод.

Лекция 2

Свойства коллоидных растворов

Оптические свойства. Оптические свойства коллоидов тесно связаны с размерами, формой и структурой частиц дисперсной фазы и поэтому имеют важное значение при изучении коллоидных систем.

При падении света на дисперсную систему могут наблюдаться:

- прохождение света через систему;
- преломление или отражение частицами дисперсной фазы;
- рассеяние света;
- поглощение света.

Характер оптических явлений зависит от соотношения размеров частиц дисперсной фазы и длины волны падающего света. Размеры коллоидных частиц соизмеримы с длиной волны света. Поэтому одним из наиболее характерных оптических свойств зольей является **рассеяние света** или **опалесценция**.

Опалесценцию, обусловленную светорассеянием, наблюдал Фарадей (1857), а затем Тиндаль (1869), обнаруживший образование светящегося конуса при пропускании пучка света через коллоидный раствор («конус Тиндаля»). Если таким же образом освещать истинный раствор или индивидуальную жидкость, то никакого свечения не наблюдается, так как эти системы являются оптически прозрачными. В случае микрогетерогенных и грубодисперсных систем вместо равномерного свечения наблюдаются отдельные блестящие, обусловленные отражением света от крупных частиц.

Теорию светорассеяния создал **Рэлей**.

При прохождении световой волны переменное во времени электромагнитное поле вызывает поляризацию частиц. Возникающие диполи с переменными электромагнитными моментами являются источниками излучения света. В однородной среде свет, излучаемый всеми диполями, вследствие интерференции распространяется только в первоначальном направлении. Если же в среде имеются неоднородности с другими показателями преломления, например, коллоидные частицы, то диполи излучают некомпенсированное излучение во всех направлениях — рассеянный свет.

Интенсивность рассеянного света в различных направлениях различна. Однако, длина волны рассеянного света такая же, как и падающего.

Рэлей вывел уравнение, связывающее интенсивность рассеянного света I с интенсивностью падающего света I_0 :

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 V^2 \nu \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2}{\lambda^4} \quad (1) \quad , \text{ где}$$

V - объем одной частицы, ν - частичная концентрация, λ - длина волны; n_1 и n_0 – показатели преломления частицы и среды.

Согласно уравнению Рэля, светорассеяние пропорционально концентрации частиц, квадрату объема частицы и обратно пропорционально четвертой степени длины волны падающего света.

Таким образом, рассеяние коротких волн происходит более интенсивно, чем длинных. Этим объясняется голубой цвет неба из-за интенсивного рассеяния коротких синих световых волн. Меньшее рассеяние длинных красных волн используется для запретительных красных сигнальных ламп, т.к. из-за малого рассеяния они видны издали.

Поглощение света и окраска коллоидных растворов.

Наряду со светорассеянием для многих коллоидных растворов характерно поглощение света определенной длины волны, чем объясняется окраска золь. Золь всегда окрашен в цвет, дополнительный к поглощенному. Так, поглощая синюю часть спектра (435-480 нм), золь оказывается желтым; при поглощении синевато-зеленой части (490-500 нм) он принимает красную окраску.

Если лучи всего видимого спектра проходят через прозрачное тело или отражаются от непрозрачного, то прозрачное тело кажется бесцветным, а

непрозрачное — белым. Если тело поглощает излучение всего видимого спектра, оно кажется черным.

Оптические свойства коллоидных растворов, способных к поглощению света, можно характеризовать по изменению интенсивности света при прохождении через систему. Для этого используют закон **Бугера – Ламберта - Бера**:

$$I_{\text{пр.}} = I_0 e^{-klc} \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; $I_{\text{пр}}$ — интенсивность прошедшего через золь света; k — коэффициент поглощения; l — толщина слоя золя; c — концентрация золя.

Если прологарифмировать выражение (2), получим: $\ln \frac{I_0}{I} = klc$.

Величину $D = \ln \frac{I_0}{I}$ называют **оптической плотностью раствора** или **экстинкцией**. При изменении размеров частиц изменяется длина волны поглощаемого света, а также изменяется и интенсивность окраски золя. Поэтому оптические методы исследования широко применяются для определения размеров, формы и структуры коллоидных частиц. К ним относятся:

- ультрамикроскопия, основанная на наблюдении рассеяния света в обычном оптическом микроскопе;
- электронная микроскопия, связанная с использованием вместо световых лучей пучка быстрых электронов;
- нефелометрия — метод определения размеров коллоидных частиц или концентрации золя, основанный на измерении светорассеяния коллоидным раствором;
- турбидиметрия, измерение светорассеяния коллоидного раствора по ослаблению интенсивности света, прошедшего через раствор.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов проявляются в **броуновском движении, диффузии и осмосе**.

Броуновское движение — это непрерывное беспорядочное движение частиц, не затухающее во времени. Его открыл в 1827 г. английский ботаник Р. Броун. Это движение тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость дисперсионной среды. Оно обусловлено столкновением молекул среды со взвешенными в ней частицами коллоидных размеров. **Броуновское движение совершенно хаотично, т.е. в нем наблюдается полная равноправность всех направлений** (постулат Эйнштейна - Смолуховского). Количественной характеристикой броуновского движения принято считать средний сдвиг частицы Δx за время t :

$$\Delta x^2 = \frac{2RTt}{N_A 6\pi\eta r} \quad (3), \quad \text{или} \quad \Delta x = \sqrt{\frac{2RTt}{N_A 6\pi\eta r}} \quad (3a) \quad \text{где}$$

R- универсальная газовая постоянная; N_A - число Авогадро; T - абсолютная температура; t- время наблюдения; η –вязкость; r- радиус частицы.

Результатом броуновского движения является **диффузия** — **перемещение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией, т. е. выравнивание концентрации вещества под влиянием теплового движения.** А. Эйнштейн в 1908 г. вывел уравнение, связывающее коэффициент диффузии **D** с абсолютной температурой **T**, вязкостью среды **η** и радиусом частиц дисперсной фазы **r**:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \quad (4).$$

Связь между средним квадратичным сдвигом частиц Δx^2 и коэффициентом диффузии дает уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

$$\Delta x^2 = 2 D t. \quad (4a)$$

Процесс диффузии является самопроизвольным и идет с увеличением энтропии.

Если коллоидный раствор отделен от чистого растворителя (дисперсионной среды) полупроницаемой мембраной, не пропускающей коллоидные частицы, возникает **односторонняя диффузия молекул растворителя в коллоидный раствор, называемая осмосом.** Причиной осмоса является хаотическое движение частиц. Подобно броуновскому движению и диффузии, осмос является процессом *самопроизвольным*. Переход растворителя в коллоидный раствор будет происходить до тех пор, пока постоянно возрастающее гидростатическое давление раствора не воспрепятствует ему. Это давление называется **осмотическим давлением.**, которое может быть найдено по уравнению:

$$\pi = \frac{\nu RT}{N_A} = \nu kT \quad (5), \quad \text{где } \nu - \text{частичная концентрация, равная } m_{\text{общ.}}/m$$

$m_{\text{общ.}}$ и m – массы растворенного вещества и одной частицы, V – объем системы; N_A –число Авогадро; T- абсолютная температура; k – постоянная Больцмана.

Осмотическое давление тем больше, чем больше концентрация коллоидных частиц и чем выше температура.

Рассмотренные молекулярно-кинетические свойства характерны как для истинных, так и для коллоидных растворов, но у последних они выражены значительно слабее, так как при одной и той же массовой концентрации число частиц в коллоидном растворе значительно меньше, чем в истинном.

Электрические свойства коллоидных растворов. Строение мицеллы

Электрокинетические явления (ЭКЯ) были открыты профессором Московского университета Ф.Ф.Рейссом в 1808 г. при исследовании электролиза воды. Он заметил, что при электролизе воды, проводимом в U-образной трубке, перегороденной в нижней части диафрагмой из кварцевого песка, уровень жидкости в колене с отрицательным электродом увеличивается, до тех пор пока не устанавливается определенная разность уровней (рис.4). Поскольку без диафрагмы это явление не наблюдалось, то был сделан вывод о появлении заряда у жидкости при контакте с кварцем. Процесс этот идет с постоянной скоростью и прямо пропорционален приложенному напряжению, силе тока. **Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием электрического поля получило название электроосмоса**

В другом опыте Ф.Ф. Рейсе погрузил в глину две стеклянные трубки, заполнил их водой и опустив в них электроды стал пропускать электрический ток. Он обнаружил, что через некоторое время жидкость в трубке с положительно заряженным электродом мутнела, а в трубке с катодом оставалась прозрачной (рис.5). Был сделан вывод о том, что частицы глины несут отрицательный заряд, а само **явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название электрофореза.**

Причина обоих явлений одна и та же - наличие разноименных зарядов у твердой и жидкой фазы. При электрофорезе благодаря малому размеру частиц происходит перенос отрицательно заряженной дисперсной фазы к положительному электроду, а при электроосмосе под влиянием электрического поля по капиллярам в слое песка передвигается положительно заряженная жидкость

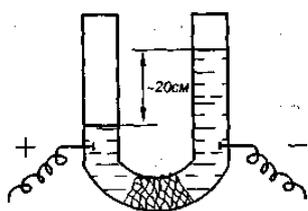


Рис.4.Схема электроосмоса

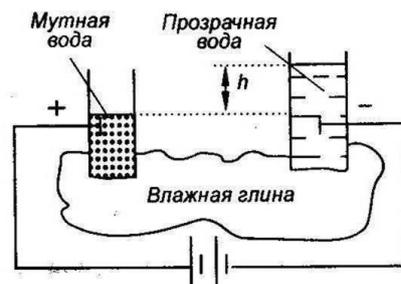


Рис.5. Схема электрофореза

Чуть позже Квинке показал, что существует явление обратное электроосмосу. Он обнаружил, что при прокачивании под давлением жидкости через пористую мембрану появляется разность потенциалов на электродах, находящихся в жидкости по разные стороны от мембраны (рис.6). Это **явление возникновения разности потенциалов при продавливании жидкости через пористую перегородку, назвали потенциалом течения (или протекания).**

В 1978 году Дорном было обнаружено явление противоположное электрофорезу. Он обнаружил что при оседании каких-нибудь твердых частиц в жидкости (например песка) возникает разность потенциалов между двумя электродами, погруженными в суспензию на разных уровнях по высоте (рис.7). *Явление возникновения разности потенциалов при осаждении дисперсной фазы было названо эффектом Дорна или потенциалом седиментации.*

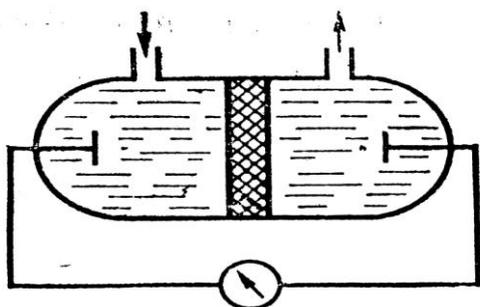


Рис.6. Схема возникновения потенциала Квинке

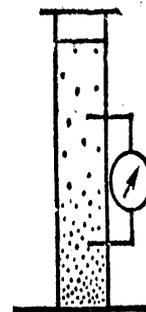


Рис.7.Схема возникновения потенциала Дорна

Все эти четыре рассмотренных явления, поскольку в них происходит передвижение частиц или жидкости при наложении разности потенциалов или наоборот, возникает разность потенциалов при передвижении частиц или жидкости, получили общее название *электрокинетических явлений*, в которых явно обнаруживается взаимосвязь между электрическим полем и полем движения (кинетическим).

Причиной возникновения этих явлений является противоположность знаков заряда твердой фазы и жидкости. Однако в чем причина возникновения этих зарядов установлено позднее.

С современной точки зрения причиной электрокинетических явлений является *существование двойного электрического слоя (ДЭС)* на границе раздела фаз. Установлено, что на границе раздела двух фаз самопроизвольно происходит перераспределение электрического заряда, связанного с переходом заряженных частиц (ионов, электронов) из одной фазы в другую. Это приводит к образованию заряда на поверхности одной фазы и равного по величине, но противоположного по знаку, заряда в другой фазе. В результате, на границе раздела фаз возникает ДЭС. Причины и механизм образования ДЭС могут быть разными: переход катионов металла в раствор, диссоциация поверхностных соединений, адсорбция ионов из раствора и т.д. Возникновение ДЭС приводит к установлению между фазами разности потенциала, т.е скачка потенциала.

Современные представления о строении ДЭС основаны на *теории Штерна* (1924). По Штерну (см.рис.8) слой противоположно заряженных ионов состоит из двух

частей. Одна - находится в непосредственной близости к межфазной поверхности и образует слой Гельмгольца (адсорбционный слой) толщиной d не более диаметра гидратированных ионов, его составляющих. Этот слой ионов жестко притянут к поверхности раздела как электрическими, так и адсорбционными силами. Падение потенциала в плотной части двойного электрического слоя происходит линейно и равно $\varphi_0 - \varphi_\delta$. Другая часть противоионов находится за слоем Гельмгольца, в диффузной части (диффузный слой $\Gamma_{\text{д}}$), толщиной δ .

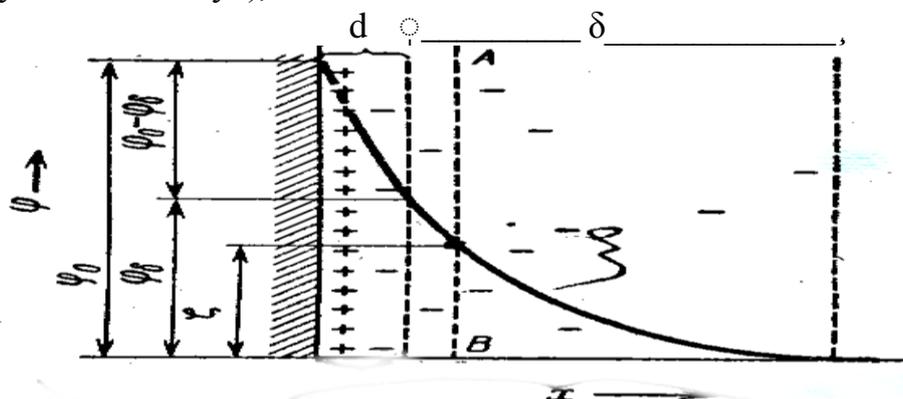


Рис.8. Строение двойного электрического слоя и падение потенциала в нем.

Потенциал в диффузной части двойного электрического слоя - φ_δ не может линейно зависеть от расстояния, так как ионы в нем распределены неравномерно. На границе адсорбционного и диффузного слоев ДЭС происходит нарушение линейной зависимости. В диффузном слое потенциал снижается по экспоненциальному закону. На распределение ионов по Штерну сильно влияет природа противоионов. С введением электролитов диффузный слой будет сжиматься, ионы попадают в адсорбционный слой, толщина диффузного слоя уменьшается. При движении частиц дисперсной фазы часть жидкости увлекается частицами и перемещается вместе с ней. При таком относительном перемещении фаз, независимо от его причин, происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения АВ. Плоскость скольжения АВ обычно проходит по диффузному слою, и часть его ионов остается в дисперсионной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Поэтому при наложении электрического поля они и перемещаются к соответствующему электроду. **Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим потенциалом** или ξ , (*дзета*)- **потенциалом**. Он является важнейшей характеристикой двойного электрического слоя. Численные значения дзета-потенциала легко определяются с помощью электрокинетических явлений (электроосмоса и электрофореза) по формулам Гельмгольца - Смолуховского, знак - определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. ξ - потенциал равен нулю когда все противоионы находятся в адсорбционном слое, т.е. происходит полная

компенсация потенциалопределяющих ионов. **Точка, в которой ξ -потенциал равен нулю называется изоэлектрической точкой.** Значения дзета-потенциала могут быть больше и меньше нуля. В общем случае он всегда меньше потенциала диффузного слоя. Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя, изменяют значение ξ - потенциала. Особенно сильно влияют природа контактирующих фаз, специфическая адсорбция.

У сферических коллоидных частиц ионы ДЭС копируют форму частиц и они представляют собой не просто полимолекулярный агрегат коллоидных размеров с некоторыми свойствами, а сложное новообразование, в котором вещество дисперсной фазы находится в физико-химической связи с окружающей средой через ДЭС и сольватную оболочку из молекул растворителя. Это новообразование **получило название мицелла. Мицелла - наименьшее количество вещества, способное к самостоятельному существованию в виде обособленного целого и определяющее его основные свойства.**

Строение мицеллы можно показать следующим образом. Внутреннюю часть мицеллы составляет **агрегат** основного вещества. На поверхности агрегата расположены **потенциалопределяющие ионы**. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**. Ядро вместе с противоионами плотной части ДЭС образует **частицу (гранулу)**. Частицу окружают противоионы диффузного слоя. Мицелла в отличие от частицы электронейтральна. Схематически строение мицеллы можно показать на примере мицеллы золя гидроксида железа:



В такой системе потенциалопределяющими ионами являются в соответствии с правилом Фаянса - Панета, ионы, входящие в состав соединения.

Практическое использование электрокинетических явлений

ЭКЯ широко используются в науке и технике. Наиболее широко используется электрофоретический метод нанесения покрытий на деталях сложных конфигураций. Электрофоретическим методом проводят грунтовку кузовов автомобилей, а также покрывают катоды радиоламп, полупроводниковых деталей, нагревателей и т.д. Одно из важнейших

применений электрофореза - разделение сложных, особенно органических и высокомолекулярных компонентов раствора, а также для разделения и анализа белков. Этот метод широко используется также для разделения аминокислот, антибиотиков, антител, ферментов и др. Используется также разновидность этого метода- бумажный электрофорез. Электрофорез используют в медицине, в биологии при выявлении биохимической и физиологической роли различных ВМС. Этот метод используется и для фракционирования полимеров различной природы и минеральных дисперсий. В медицине электрофорез используют также для транспорта лекарственных веществ через биологические мембраны. На кожу пациента накладывают тампон смоченный лекарством, а сверху - электроды. Частицы лекарства под действием электрического поля переходят в ткани организма. В результате уменьшаются боли, улучшается кровоснабжение, восстанавливаются поврежденные ткани.

Электрофорез используется в производственных целях и в технологии некоторых отраслей пищевой промышленности: хлебопекарной, крахмалопаточной и др., а также для охраны окружающей среды, в процессах очистки и возврата воды.

Электроосмос также находит широкое применение при возведении различных гидротехнических сооружений, для осушения заболоченных участков, осушки торфа, для интенсификации добычи нефти, осушки стен сырых зданий и тд.

В пищевой промышленности электроосмос используют для обезвоживания пищевых масс, перемещения жидкой дисперсионной среды в плодоовощной, сахарной, бродильной отрасли.

Практическое значение потенциалов и токов течения также весьма велико. Так потенциалы течения природных вод в земной коре используются геофизиками для георазведки полезных ископаемых методом естественного поля. Потенциалы течения, возникающие при течении крови в капиллярах, являются источниками биопотенциалов. Установлено, что один из пиков электрокардиограммы(зубец Q) обусловлен потенциалом течения крови в коронарной системе. Потенциалы течения, возникающие при транспортировке жидкого топлива, часто являются причиной искровых разрядов, вызывающих взрывы и пожары на нефтеналивных судах. В операциях с жидким топливом, например при отмывке резервуаров и судов струями воды, образуются эмульсии, которые при отстаивании создают высокие разности потенциалов, что может также явиться причиной взрыва и пожара. Аналогичные процессы отстаивания водно-масляных эмульсий в пищевой промышленности также могут быть источниками неприятностей из-за наличия потенциала седиментации.

Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция

Проблема устойчивости коллоидных систем – одна из важнейших в курсе коллоидной химии. Различают седиментационную (кинетическую) и

агрегативную устойчивость. **Седиментационная устойчивость** определяется способностью ДС препятствовать оседанию частиц. Под **агрегативной устойчивостью** понимают способность ДС противостоять процессам, приводящим к изменению размеров частиц дисперсной фазы в результате их слияния (**коалесценции**), **переноса** вещества от мелких частиц к крупным (**изотермической перегонки**) и слипания их в более крупные агрегаты (**коагуляции**).

Коагуляция - слипание частиц, приводящее к осаждению укрупненных частиц или структурообразованию, представляет собой наиболее важный механизм перехода к более устойчивому состоянию, характеризующемуся минимальным значением свободной энергии.

Агрегативная устойчивость коллоидных систем обуславливается термодинамическими и кинетическими факторами. Различают следующие **факторы устойчивости дисперсных систем**:

1. **Термодинамический фактор устойчивости**, включающий электростатический, адсорбционно-сольватный и энтропийный факторы устойчивости.

Электростатический фактор заключается в уменьшении поверхностного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц. **Адсорбционно-сольватный фактор** состоит в уменьшении поверхностного натяжения в результате взаимодействия частиц с дисперсионной средой или благодаря адсорбции стабилизаторов. **Энтропийный фактор** проявляется в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы под действием теплового движения.

2. **Кинетический фактор устойчивости** включает структурно-механический фактор и гидродинамический фактор. Структурно-механический **фактор** связан с тем, что на разрушение пленок, образующихся на поверхности частиц и обладающих упругостью и механической прочностью, требуется энергия и время. **Гидродинамический фактор** заключается в снижении скорости движения частиц при изменении вязкости и плотности дисперсионной среды.

3. **Смешанные факторы** наиболее характерные для реальных систем. В этом случае агрегативная устойчивость обеспечивается действием нескольких факторов одновременно.

Особенности устойчивости ДС связаны с фазовым состоянием дисперсной фазы и среды.

Дисперсные системы с газовой средой – **аэрозоли** лиофобны и не стабилизируются эффективным образом. Их устойчивость носит кинетический характер. **Пены** - дисперсия газа в жидкости - типично лиофобные системы. Их устойчивость зависит от всех факторов устойчивости, причем их влияние зависит от строения пены, возраста и др.

условий. **Эмульсии**- системы, состоящие из двух жидких фаз. Их устойчивость сильно зависит от концентрации дисперсной фазы в системе. Разбавленные - обычно агрегативно устойчивы, концентрированные - устойчивы лишь при наличии толстой структурированной адсорбционной оболочки. Суспензии и золи - ДС с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой - сравнительно устойчивы при малых концентрациях.

Потерю агрегативной устойчивости ДС - коагуляцию могут вызвать множество причин: действие тепла и холода, электромагнитных полей, излучений, механические воздействия и химические реагенты.

Наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет **коагуляция электролитами**. Все электролиты способны вызвать коагуляцию при увеличении их концентрации в растворе до некоторого критического значения γ , называемого *порогом коагуляции*. Он определяется в ммоль/л или в мг-экв/л.

Начало коагуляции определяется по некоторым признакам (муть, изменение цвета и др.). Значение порога коагуляции всегда определяется для строго конкретных условий.

Гарди в 1900 г обнаружил, что *коагулирующим действием в электролите обладают не все ионы, а только те, которые заряжены одноименно с зарядом противоиона мицеллы*.

Шульце установил (1882 г), что *коагулирующая сила иона тем больше, чем больше его валентность*. Эта зависимость, подтвержденная позднее Гарди была названа **правилом Шульце-Гарди или правилом значности**. Это правило формулируется следующим образом: **коагулирующее действие оказывает противоион и его коагулирующая способность возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда**.

Количественно это правило можно выразить в виде $C_k = a \left(\frac{1}{Z^6} \right)$, где a – постоянная величина для данной системы; Z – заряд иона- коагулянта; C_k - порог коагуляции иона. Чем меньше порог коагуляции электролита, тем выше коагулирующая сила электролита. Коагулирующая сила ионов с одинаковым зарядом возрастает с увеличением их радиуса, т.е соблюдается лиотропный ряд, например $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

Различают **быструю** и **медленную коагуляцию**. Под *быстрой коагуляцией подразумевают такую, при которой все сближения частиц, находящихся в броуновском движении, заканчиваются слипанием*. При *медленной коагуляции слипание частиц происходит лишь в результате особо удачных столкновений*.

Теория быстрой коагуляции создана польским ученым Смолуховским. Основные положения, из которых исходил Смолуховский, сводятся к тому, что устойчивость дисперсных систем определяется балансом энергии

притяжения и энергии отталкивания частиц. При введении электролита и повышении его концентрации в золе силы отталкивания уменьшаются, а затем совсем исчезают, вызывая тем самым коагуляцию, так как частицы золя при сближении слипаются под действием сил молекулярного притяжения, образуя агрегаты.

Скорость быстрой коагуляции по Смолуховскому зависит от концентрации золя - c , от интенсивности броуновского движения, характеризуемого коэффициентом диффузии- D и от критического расстояния ρ , на которое должны сблизиться центры двух частиц, чтобы слипнуться, причем $K = 4\pi D\rho$. Где K – константа, характеризующая вероятность сближения частиц. Кинетика быстрой коагуляции подобна кинетике реакций второго порядка.

Существует множество теорий коагуляции электролитами, но, в настоящее время общепризнанной является физическая теория коагуляции электролитами, **теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО)**.

Центральное место в этой теории занимает понятие о расклинивающем давлении. При сближении коллоидных частиц и уменьшении толщины слоя жидкости, он приобретает свойства упругости. Гидростатическое давление в этом слое отличается от давления жидкости в объеме на величину расклинивающего давления, являющегося функцией толщины прослойки.

То избыточное давление, которое обнаруживает межфазная прослойка при ее утоньшении, называется расклинивающим давлением $P(h)$,

т.е. $P(h) = P_0 - P$ где P_0 -давление жидкости в объеме раствора, P - давление в зазоре между частицами.

Если $P(h) < 0$, то $P_0 < P$ и жидкость из зазора между частицами устремляется в объем и происходит слипание частиц, т.е. коагуляция

Если $P(h) > 0$, то $P_0 > P$ и жидкость из раствора устремляется в зазор, препятствуя слипанию частиц. Т.о. **$P(h) > 0$ соответствует отталкиванию частиц друг от друга, способствует агрегативной устойчивости системы.**

Рассмотрим природу сил, определяющих расклинивающее давление и его зависимость от толщины зазора.

Величина расклинивающего давления зависит от наличия межмолекулярных сил притяжения (молекулярная слагающая расклинивающего давления - P_m), сил электростатического отталкивания (ионно-электростатическая составляющая - P_z), наличия адсорбированных молекул на поверхности частиц (адсорбционная составляющая - P_a), наличия структурированного слоя, образованного перекрытием поверхностных слоев сближающихся частиц (структурная составляющая- P_c).

Таким образом **$P(h) = P_m + P_z + P_a + P_c$**

Результирующая всех составляющих и определяет характер взаимодействия частиц на различных расстояниях. Наибольший вклад в величину расклинивающего давления вносят первые две составляющие. Соотношение между электростатическим отталкиванием и межмолекулярным притяжением изменяется в зависимости от расстояния между поверхностями частиц, т.е. от толщины прослойки жидкости между частицами (H). На рис. 9 приведены графики зависимости энергии межмолекулярного притяжения и энергии отталкивания от толщины прослойки.

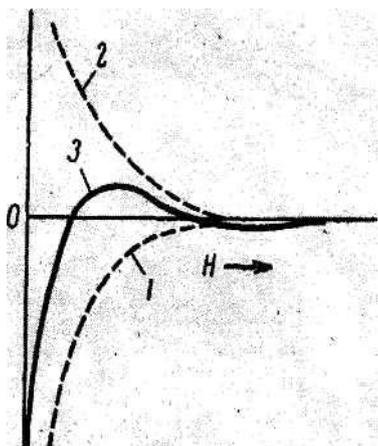


Рис.9. Потенциальные кривые для частиц в обычном ионно-стабилизированном

- золе : 1 -изменение энергии молекулярного притяжения;
 2-изменение энергии электростатического отталкивания;
 3-результатирующая потенциальная кривая.

Как видно из кривых, соотношение между силами межмолекулярного притяжения и силами электростатического отталкивания изменяются в зависимости от расстояния H между поверхностями частиц. На малых расстояниях

преобладают силы притяжения между частицами (первичная потенциальная яма), на средних расстояниях (около 100 нм) преобладают силы отталкивания, возникает энергетический барьер, высота которого определяет агрегативную устойчивость коллоидных систем. При больших расстояниях опять силы притяжения превышают силы отталкивания (вторая потенциальная яма). Возможность сближения частиц определяется высотой барьера и глубиной потенциальных ям.

Добавление электролита в золь изменяет структуру двойного электрического слоя, величину электрокинетического потенциала ξ , и электростатического отталкивания, а следовательно, изменяет высоту энергетического барьера. Исчезновение энергетического барьера соответствует исчезновению сил отталкивания между частицами, что способствует их слипанию, т.е. процессу коагуляции.

Теория ДЛФО различает два вида коагуляции коллоидных систем:

1 **Нейтрализационная коагуляция** - наблюдается у золь со слабо заряжен-

ными частицами, обладающими малыми значениями ϕ_0 - потенциала. В этом случае коагуляция происходит из-за снижения электрического заряда частиц, обусловленного уменьшением по разным причинам концентрации потенциалопределяющих ионов

2. Концентрационная коагуляция наблюдается у зольей с сильно заряженными частицами при увеличении концентрации электролита в системе. Причиной коагуляции в данном случае по теории ДЛФО является сжатие двойного электрического слоя - чисто электростатический эффект. Изменение формы суммарной потенциальной кривой при увеличении концентрации электролитов происходит в сторону уменьшения и сдвига потенциального барьера. Энергетический барьер исчезает когда достигается порог коагуляции.

К особым явлениям, наблюдающимся при коагуляции электролитами, относятся **аддитивность, антогонизм и синергизм** ионов. Эти явления наблюдаются при коагуляции золя смесью электролитов. При этом наблюдаются три случая действия ионов:

1. *Аддитивное действие электролитов.* В этом случае электролиты как бы действуют независимо друг от друга.

2. *Антагонизм электролитов.* Электролиты будто противодействуют друг другу и для коагуляции золя их надо добавить больше, чем это требуется по правилу аддитивности.

3. *Синергизм электролитов.* В этом случае, электролиты как бы способствуют друг другу и для коагуляции золя их требуется меньше, чем нужно по правилу аддитивности.

Структурно-механические свойства коллоидных систем

Свойства дисперсных систем зависят от концентрации частиц дисперсной фазы. В разбавленных золях расстояния между частицами сравнительно велики и взаимодействием между ними можно пренебречь. Такие системы являются **свободнодисперсными (бесструктурными)**.

При увеличении концентрации дисперсной фазы между частицами возникают контакты, образуется структура.

Структурированные коллоидные системы делятся на **коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные**.

Коагуляционные структуры — гели, в которых частицы дисперсной фазы разделены прослойками дисперсионной среды, образуются за счет вандер-ваальсовых сил и обладают малой прочностью. Для этих структур характерны свойства тиксотропии и синерезиса.

Тиксотропией называется способность коагуляционных структур после их механического разрушения самопроизвольно восстанавливать во времени свою структуру.

Синерезисом называется явление самопроизвольного уменьшения размеров геля за счет выделения дисперсионной среды.

При определенных условиях гели могут превращаться в золи.

Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются за счет непосредственного химического взаимодействия между частицами, характерны для связнодисперсных систем с твердой дисперсионной средой и придают им твердость и хрупкость. Превращение коагуляционных структур в конденсационно-кристаллизационные является процессом необратимым.

Структурированные системы обладают способностью деформироваться под влиянием механических нагрузок, а в некоторых случаях происходит их течение. Изучение таких систем с целью выявления наличия структуры и ее характера осуществляется методами реологии — науки о деформациях и течении материальных систем.

Бесструктурные системы, жидкообразные коагуляционные и твердообразные системы различаются по **структурно-механическим свойствам (вязкости, упругости, прочности и пластичности)**.

Бесструктурные коллоидные системы, подобно чистым жидкостям, подчиняются законам Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна.

Закон Ньютона устанавливает связь между скоростью деформации и напряжением сдвига $P = \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) = \eta \dot{\gamma}$, где P — напряжение сдвига, Па; η — вязкость, Па·с; γ — деформация (течение) жидкости; $\dot{\gamma}$ — скорость деформации.

Закон Пуазейля выражает зависимость объема жидкости, протекающей через трубку или капилляр от давления $Q = \frac{KP}{\eta}$, где Q — расход жидкости в ед. времени; P — давление в трубе; K — константа, равная $K = \pi r^4 / 8l$

Закон Эйнштейна устанавливает зависимость вязкости η бесструктурной дисперсной системы от концентрации дисперсной фазы: $\eta = \eta_0 (1 + \alpha\phi)$, где η_0 — вязкость дисперсионной среды; ϕ — объемная концентрация дисперсной фазы; α — коэффициент, определяемый формой частиц.

Бесструктурные системы обладают постоянной вязкостью, не зависящей от приложенных нагрузок. Они называются ньютоновыми жидкостями.

Жидкообразные структурированные системы называются неньтоновыми жидкостями — их течение не подчиняется закону Ньютона, а вязкость зависит от напряжения сдвига. Сначала Шведов Ф.Н., а затем Бингам предположили, что течение системы с пространственной структурой начнется тогда, когда напряжение сдвига P превысит какое-то определенное критическое значение θ , необходимое для разрушения структуры, т.е. когда $P - \theta > 0$. Величину θ — называют **критическим (предельным) напряжением сдвига** или **пределом текучести**. При напряжении сдвига, называемом **предельным**, происходит полное разрушение структуры и система течет подобно ньютоновой жидкости, при этом вязкость системы становится минимальной.

Твердообразные структурированные системы характеризуются наличием первого (статического) предельного напряжения сдвига, до достижения которого жидкость не течет и не проявляет свойства ползучести.

Для многих твердообразных тел разрушение структуры происходит при напряжениях, меньших предела текучести.

Лекция 3

Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Адсорбцией называют самопроизвольное изменение концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. Газ или растворенное вещество принято называть *адсорбтивом*, а жидкость или твердое тело, адсорбировавшее их, *адсорбентом*. Процесс, обратный адсорбции называется десорбцией.

Явления адсорбции газов на твердой поверхности были замечены и изучались еще в 18 веке французами Шееле и Соссюром, адсорбция из раствора была впервые исследована русским академиком Т.Е.Ловицом. В конце 19 века Гиббсом была предложена термодинамическая теория адсорбции, а в

20 веке явление адсорбции исследовали Ленгмюр, Поляни, Брунауэр, Гурвич, Шилов и др.

Количественно адсорбция может быть выражена с помощью следующих величин:

величиной *абсолютной адсорбции* A , представляющей собою количество адсорбтива, находящегося в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента. Эту величину измеряют в моль/г;

величиной a , показывающей количество адсорбированного вещества, приходящегося на единицу поверхности адсорбента. Эта величина представляет собой *поверхностную концентрацию*, единица измерения ее моль/м².

Величиной *избыточной адсорбции* Γ , представляющей собою избыток числа молей адсорбтива в объеме поверхностного слоя площадью 1 см², по сравнению с числом его молей в таком же объеме раствора.

При малых концентрациях адсорбтива гиббсовская адсорбция близка к поверхностной концентрации a , при больших- величина Γ отличается от a . Когда концентрация адсорбтива в поверхностном слое меньше его концентрации в объеме, величина Γ отрицательна, а само явление называется отрицательной адсорбцией.

Адсорбцию удобно характеризовать зависимостью количества адсорбированного вещества от давления или концентрации при постоянной температуре (изотермы).

Изотермы адсорбции имеют большое значение при исследовании процесса адсорбции. Схематично они имеют следующий вид (см. рис.10). На них можно выделить три участка. Начальный, круто поднимающийся вверх, почти прямолинейный участок кривой, показывает, что при малых давлениях или концентрациях адсорбция практически пропорциональна этим величинам. Это наблюдается при еще свободной поверхности адсорбента.

Почти горизонтальный участок кривой, соответствующий большим давлениям или концентрациям, отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбтивом.

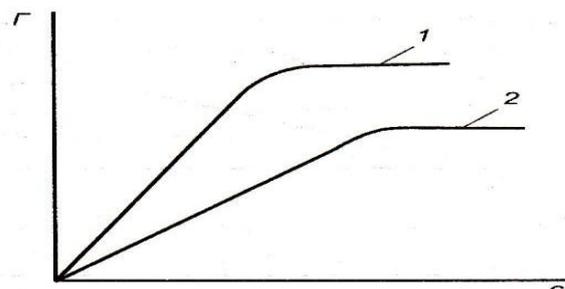


Рис.10. Изотермы адсорбции при двух температурах: 1- T_1 ; 2 – T_2 ; причём $T_1 < T_2$

В этих условиях, если на поверхности адсорбента может образоваться лишь мономолекулярный слой адсорбтива, количество адсорбционного вещества перестаёт практически зависеть от давления или концентрации. Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности.

Изотерма адсорбции по внешнему виду напоминает параболу. Поэтому Бедекер, а затем и Фрейндлих для её аналитического выражения предложили эмпирическое уравнение вида:

$$A = x/m = Kp^{1/n}, \text{ где}$$

x - количество адсорбированного вещества ;

m - масса адсорбента; p - равновесное давление газа в системе; K и n - константы.

Для адсорбции из растворов уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$A = x/m = \beta c^{1/n}, \text{ где } \beta - \text{ константа, соответствующая } K,$$

c - концентрация вещества. Константа β -равна величине адсорбции при концентрации адсорбтива 1 моль/л. Показатель $1/n$ - характеризует степень приближения изотермы к прямой.

Константы уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах: $\lg A = \lg b + 1/n \lg c$.

Это уравнение прямой $\lg A = f(\lg c)$, отсекаемой на оси ординат отрезок, равный $\lg b$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$.

Различают *физическую* (ван-дер-ваальсову) адсорбцию, и *химическую* адсорбцию (хемосорбцию).

При физической адсорбции адсорбционные силы имеют ту же природу, что и межмолекулярные или ван-дер-ваальсовы силы (*дисперсионные силы* притяжения и борновские силы отталкивания). При химической адсорбции адсорбционные силы имеют химическую природу.

Физическая и химическая адсорбция различаются по ряду признаков. Физическая адсорбция вполне обратима (обратный процесс- десорбция), малоспецифична, нелокализована. Теплота физической адсорбции невелика

и составляет всего 2-8 ккал/моль. Повышение температуры уменьшает физическую адсорбцию.

Химическая же адсорбция специфична, локализована, обычно необратима. Теплота химической адсорбции может достигать 200 ккал/моль. Повышение температуры обычно способствует химической адсорбции. Типичным примером хемосорбции может служить адсорбция кислорода на угле.

На практике, однако, трудно провести резкую грань между физической и химической адсорбциями. Адсорбция одного и того же адсорбтива на одном и том же адсорбенте в одних условиях может быть физической, а в других условиях - химической. Очень часто физическая адсорбция предшествует химической - адсорбтив, адсорбированный под действием физических сил, затем связывается с адсорбентом уже химическими силами.

Оба вида адсорбции - физическая и химическая, играют огромную роль в гетерогенном катализе, так как на поверхности катализатора молекулы адсорбтива реагируют друг с другом гораздо быстрее. Это может объясняться тем, что адсорбционные силы ослабляют связи между атомами в молекулах, способствуют диссоциации молекул адсорбтива.

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбции и она особенно удобна для теоретического рассмотрения процесса адсорбции.

В 1915 г американским ученым Ленгмюром была предложена **теория мономолекулярной адсорбции**. При разработке этой теории Ленгмюр исходил из следующих положений:

- адсорбция является локализованной и вызывается силами близкими к химическим;

- адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Такими центрами могут быть пики и возвышения, имеющиеся на любой даже самой гладкой поверхности. Вследствие малого радиуса действия адсорбционных сил химической природы и их способности к насыщению, каждый активный центр, адсорбируя молекулу адсорбтива, становится неактивным и неспособным к дальнейшей адсорбции. В результате этого на поверхности адсорбента может образоваться только мономолекулярный слой адсорбтива;

- адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного времени, затем они могут отрываться от поверхности и переходить в газовую фазу, взамен их адсорбируются другие молекулы;

- силы взаимодействия между адсорбированными молекулами не учитываются.

Исходя из данных положений, Ленгмюр смог дать общее уравнение локализованной адсорбции. Для вывода этого уравнения он представил локализованную адсорбцию как квазихимическую реакцию между молекулой адсорбтива и активным центром адсорбента, в результате которой образуется адсорбционный комплекс:

Молекула газа + активный центр адсорбента ↔ адсорбционный комплекс

Уравнение Ленгмюра имеет вид: $A = A_{\max} k p / (1 + kp)$,

где A - величина адсорбции, p - давление газа, k - константа равновесия.

Уравнение Ленгмюра хорошо описывает изотерму адсорбции, давая при малых и больших значениях p прямолинейные участки на графике, чего не дает уравнение Фрейндлиха. Действительно при $p \ll 1/k$ $A = k p$, а при $p \gg 1/k$ $A = A_{\max}$.

Теория Ленгмюра хорошо приложима к случаям химической адсорбции и позволяет объяснять **ступенчатую адсорбцию** (см рис.11 а) исходя из энергетической неоднородности поверхности адсорбента и последовательного заполнения центров от более активных до менее активных.

Однако некоторые случаи физической адсорбции и виды изотерм, например S –образная (см. рис.11 б) не могут быть объяснены с позиций данной теории и требуют другого подхода, с позиций полимолекулярной адсорбции.

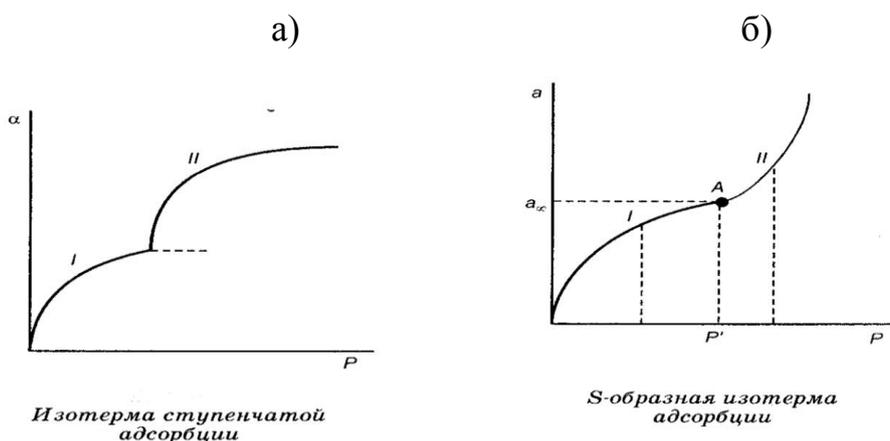


Рис. 11.Изотермы ступенчатой (а) и полимолекулярной адсорбции(б)

В 1915 г **теория полимолекулярной адсорбции** была предложена Поляни. Основные положения этой теории:

- адсорбция обусловлена чисто физическими силами;
- на поверхности нет активных центров, а адсорбционные силы, действуя вблизи поверхности создают непрерывное силовое поле, каждая точка которого имеет определенный адсорбционный потенциал;
- у поверхности адсорбента существует адсорбционный объем, который заполняется молекулами адсорбтива;
- под действием адсорбционного поля возникает возможность образования нескольких слоев молекул адсорбата, т.е. адсорбция полимолекулярна.

Эта теория позволяет описать адсорбцию на пористых адсорбентах и качественно объяснить характер S- образной изотермы. Однако, количественного уравнения адсорбции эта теория не дала.

В большинстве случаев адсорбция на пористых адсорбентах осложняется явлением **капиллярной конденсации**. *Теория капиллярной конденсации* была разработана в 1911 году Зигмонди (Жигмонди). Она рассматривает процесс конденсации пара в порах адсорбента. Этот процесс имеет большое практическое значение, так как величина абсолютной адсорбции измеряемая, любым экспериментальным методом всегда представляет собой суммарную величину, включающую как адсорбционное количество, так и поглощенное в результате конденсации пара. Конденсация паров происходит в области давлений, близких к насыщению, и изменяет «классическую» форму изотермы, на которой, при $p \rightarrow p_0$, обнаруживается резкий подъем и расщепление кривой на две ветви при некотором значении $p = p_k$ (см.рис.12).

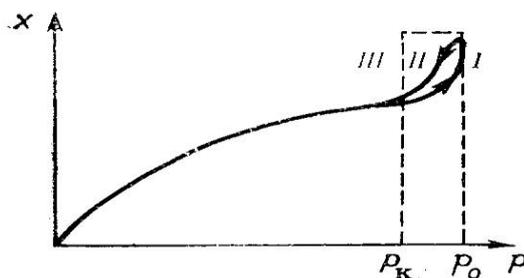


Рис.12. Изотерма адсорбции, осложненная капиллярной конденсацией

Петлеобразный характер кривой изотермы наблюдается для многих различных по своей природе явлений и носит название *гистерезиса*. Наличие гистерезисной петли обычно свидетельствует о неравновесном характере процесса. Восходящая ветвь кривой в случае капиллярной конденсации всегда проходит ниже нисходящей десорбционной ветви. Явление сорбционного гистерезиса Зигмонди объяснил наличием следов адсорбированного воздуха в порах препятствующего полному их смачиванию. Устанавливающийся мениск становится менее вогнутым, что приводит к возрастанию R , а, следовательно, и к увеличению p при данном значении A . При десорбции воздух со стенок уже вытеснен жидкой пленкой и значение R и p приближаются к равновесным.

Ограниченность рассмотренной теории, как теории адсорбции, заключается, прежде всего, в том, что она относится лишь к малой области изотермы, а именно к области давлений близких к p_0 .

Развитие экспериментальной техники позволило исследовать различные по своей природе адсорбенты и получить изотермы адсорбции в широком диапазоне давлений. При этом обнаружилась удивительная картина. Оказалось, что из 30 изученных адсорбентов, только в двух случаях (уголь и шабазит) изотермы адсорбции имели «классическую» форму, отвечающую уравнению Ленгмюра. Анализ экспериментального материала позволил выделить 5 основных типов изотерм (см рис.13):

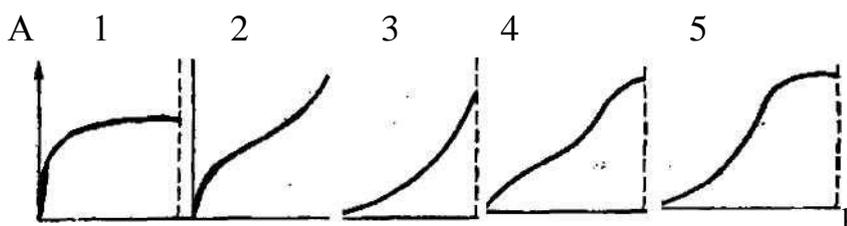


Рис. 13. Пять основных типов экспериментальных изотерм адсорбции газов и паров

1-кривая ленгмюровского типа; 2- S-образная кривая с линейным участком в области средних p , встречающаяся наиболее часто; 3-кривая без перегибов с монотонным ростом dA/dp ; 4- и 5 - кривые типов 2 и 3, осложненные капиллярной конденсацией. На некоторых изотермах обнаружены также ступенчатые участки.

Первая удачная попытка количественного описания изотерм различных типов посредством одного уравнения была осуществлена в работах Брунауэра, Эммета и Теллера. **Теория БЭТ**, названная по именам трех её авторов, широко используется в практике для нахождения количеств адсорбированного вещества при заданных значениях p и T , а также для измерения удельной поверхности адсорбентов. По своим исходным положениям теория БЭТ близка к теории Поляни, по методу - к теории Ленгмюра. Исходные положения теории:

- адсорбция многослойна;
- первый слой адсорбата образуется в результате действия вандерваальсовых сил между адсорбатом и адсорбентом, последующие - в результате конденсации молекул пара при действия тех же сил, но между одинаковыми молекулами;
- возможно построение последующих слоев при незаконченном первом.

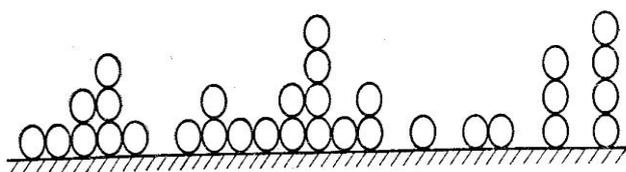


Рис.14. Схема полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ

Теория БЭТ позволила получить уравнение адсорбции в наиболее общем виде:

$$\dot{A} = \frac{A_i \bar{n} \delta / \delta_0}{(\delta_0 - \delta) [1 + (c-1) \delta / \delta_0]}$$

Теория Бэт интерпретирует различные типы изотерм: так при малых относительных давлениях $p/p_0 \ll 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра, описывающее кривые типа 1. С дальнейшим

ростом p/p_0 числитель в уравнении БЭТ растет, знаменатель тоже возрастает за счет второй скобки, если $c > 1$, а затем уменьшается за счет первой скобки (при $p/p_0 = 1$), что приводит к S-образной изотерме типа 2. Если же $c < 1$, то знаменатель с ростом p/p_0 монотонно уменьшается и прогрессирующий рост A дает кривую типа 3.

Теория БЭТ, выдерживая основные критерии, находит в настоящее время широкое применение в научных исследованиях и практических расчетах. Но следует учитывать и те ограничения, которые ей свойственны:

- теория не учитывает энергетической неоднородности поверхности

- теория применима лишь в области $0,05 < p/p_0 < 0,5$;

- основанная на представлениях о конденсации, теория БЭТ пригодна только для описания адсорбции паров и не применима к адсорбции газов;

- в теории предполагается постоянство площади для каждого слоя и постоянство площади, приходящейся на молекулу в поверхностном слое.

Адсорбция на границе «твердое тело-жидкость». При адсорбции из раствора на твердом адсорбенте принято различать адсорбцию неэлектролитов (молекулярную адсорбцию) и адсорбцию электролитов (ионную адсорбцию).

При **молекулярной адсорбции** растворенные вещества адсорбируются в виде молекул, причем молекулы растворителя составляют им конкуренцию.

Экспериментально адсорбцию растворенных веществ определяют измеряя молярную концентрацию раствора до и после адсорбции, рассчитывая количество растворенного вещества по уравнению:

$$A = \frac{(c_0 - c_s)V}{m} \text{ моль/г, где } A - \text{ количество адсорбированного вещества,}$$

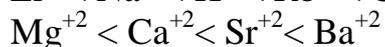
приходящееся на 1 г адсорбента; m - масса адсорбента; V – объем раствора из которого адсорбируют, дм^3 .

Так как молекулы растворенного вещества и молекулы растворителя конкурируют за места на твердой поверхности, то чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше идет адсорбция растворенного вещества. Наблюдается соответствие с **правилом Шилова: чем лучше вещество растворяется в данном растворителе, тем хуже оно адсорбируется из раствора.**

Процесс молекулярной адсорбции из раствора идет в соответствие с **правилом уравнивания полярностей Ребиндера**, по которому **процесс адсорбции идет в сторону уравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше их разность, т.е. при $\epsilon_p < \epsilon_{p.v} < \epsilon_{тв}$ или при $\epsilon_p > \epsilon_{p.v} > \epsilon_{тв}$** , где ϵ_p , $\epsilon_{p.v}$, $\epsilon_{тв}$ - диэлектрические проницаемости растворителя, растворенного вещества и твердого тела.

При **ионной адсорбции** на твердой поверхности адсорбируются ионы. Ионная адсорбция происходит только на полярных адсорбентах и сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС). Ионная адсорбция избирательна и часто кинетически необратима. Большое влияние на ионную адсорбцию оказывают природа поверхности и химическая

природа ионов. **Чем более полярна твердая поверхность, тем лучше она адсорбирует ионы. Чем больше радиус иона при одинаковом заряде, тем больше его поляризуемость и адсорбция.** По способности адсорбироваться ионы можно расположить в порядке возрастания в **лиотропные ряды** или ряды Гофмейстера:



Адсорбционная способность иона возрастает с увеличением степени его заряда, например $\text{K}^+ \ll \text{Ca}^{+2} \ll \text{Al}^{+3} \ll \text{Th}^{+4}$.

При адсорбции ионов на поверхности кристалла соблюдается правило **Панета - Фаянса: на кристаллической поверхности адсорбируются те ионы, которые способны дотраивать кристаллическую решетку и дают труднорастворимое соединение с ионами, входящими в кристалл.**

Ионная адсорбция часто сопровождается обменной адсорбцией.

Ионообменная адсорбция представляет собой процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора. Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются ионитами.

Существуют природные и синтетические иониты. Наиболее широко используются синтетические иониты на основе органических смол. Они обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью, большой сорбционной стойкостью. **Смолы, обменивающие катионы, называются катионитами, обменивающие анионы –анионитами.**

Адсорбция на границе «жидкость-газ». Этот вид адсорбции заключается в том, что растворенное в жидкости вещество концентрируется на поверхности жидкости на границе с газом. Особенности этого вида адсорбции состоят в том, что поверхность жидкости однородна, а следовательно, равноценна для адсорбции; молекулы адсорбтива могут свободно передвигаться по поверхности жидкости и можно пренебречь силовым полем газовой фазы.

Наиболее важной характеристикой любой поверхности является поверхностное натяжение. **Поверхностное натяжение σ – это свободная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу межфазной поверхности.**

Поверхностное натяжение равно работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу.

Известно, что растворенные вещества по-разному влияют на поверхностное натяжение растворов. Одни из них, накапливаясь (адсорбируясь) на границе раздела фаз понижают поверхностное натяжение. Они называются **поверхностно-активными (ПАВ)**. По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения: жирные кислоты с большим числом углеродных атомов в молекуле и их соли, сульфокислоты и их соли, алифатические и ароматические амины и др. вещества. **Особенностью строения молекул**

ПАВ является их дифильность - наличие полярной функциональную группы и неполярного углеводородного радикала. Схематично молекулу ПАВ изображают в виде: $\text{---}\circ$, где --- -обозначает неполярный углеводородный радикал, а \circ – полярную функциональную группу.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение называются **поверхностно-инактивными**. К ним относятся большинство неорганических веществ, хорошо диссоциирующих в водных растворах. Это хорошие электролиты: соли, кислоты, щелочи. Существуют также вещества, растворение которых не изменяет поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде таким веществом является сахароза и некоторые другие, имеющие много полярных групп.

В 1976 году американским ученым Дж. Гиббсом выведено уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора:

$$\tilde{A}_i = \frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c}$$

где Γ_i – избыточная адсорбция i -компонента; c - его молярная концентрация в растворе, T – температура, при которой происходит адсорбция, R – газовая постоянная; $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ - изменение поверхностного натяжения раствора с изменением концентрации. Как видно из уравнения Гиббса если $\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$, то $\Gamma > 0$, а значит адсорбция данного вещества положительна, т.е. i - компонент адсорбируется из раствора на границе фаз. Если же $\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0$, то $\Gamma < 0$ и адсорбция данного компонента отрицательна, т.е. данный компонент является поверхностно-инактивным.

Природа и размер молекул ПАВ сильно влияют на поверхностную активность молекулы. Поверхностная активность возрастает с уменьшением полярности вещества и по мере увеличения длины углеводородного радикала. **Дюкло**, а затем и **Траубе**, изучая поверхностное натяжение водных растворов жирных кислот нашли, что **поверхностная активность этих веществ в растворе выше, чем длиннее их углеводородный радикал, причем в среднем поверхностная активность увеличивается в 3,2 раза на каждую группу CH_2 .**

Другая формулировка формулировка правила Дюкло -Траубе гласит: **если длина цепи жирной кислоты возрастает в арифметической прогрессии, то поверхностная активность увеличивается в геометрической прогрессии.**

Причиной этого явления является то, что с увеличением цепи, уменьшается растворимость жирной кислоты и потому увеличивается стремление уйти на поверхность. Молекулы ПАВ на межфазной поверхности ориентируются так, что полярная группа, имеющая большое сродство к воде

втягивается в воду, а неполярная гидрофобная часть молекулы наоборот выталкивается в неполярную фазу (см. рис15).

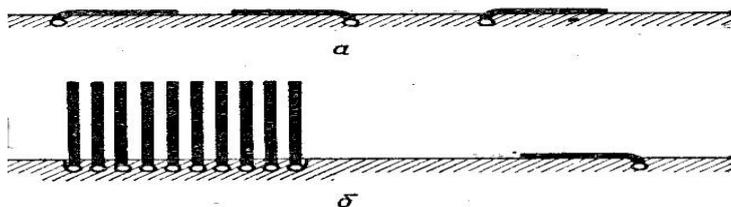


Рис.15. Ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое:
а-газовая пленка; б- конденсированная пленка

Если содержание поверхностно- активного вещества мало, то поверхностное натяжение раствора уменьшается прямо пропорционально концентрации, то есть $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = kC$, где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя, σ – раствора. При больших концентрациях снижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации описывается уравнением Шишковского:

$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + K)$, где B – постоянная, мало зависящая от природы ПАВ внутри гомологического ряда и равная 0,2 при температуре 20⁰С, K - удельная капиллярная постоянная.

Наряду со способностью адсорбироваться на межфазной поверхности многие ПАВ обладают замечательным свойством - способностью к ассоциации. При определенных условиях они образуют **самоорганизованные наноагрегаты (мицеллы)**, состоящие из десятков и сотен молекул или ионов ПАВ. Такие ПАВ называют **мицеллярными** или **коллоидными**. Отличие коллоидных ПАВ от обычных только в длине углеродного радикала (от 8-10 атомов углерода и выше). Благодаря способности ПАВ адсорбироваться на межфазной границе и образовывать мицеллы их широко используют во многих технологических процессах и в быту. Общий объем их производства около 10 млн.тонн в год.

Промышленные ПАВ классифицируют по их диссоциации в воде. По этому признаку их делят на анионные , катионные , амфолитные, неионогенные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. Производство анионных ПАВ достигает около 6 млн.т. в год – примерно 60% от общего количества ПАВ. К ним относятся: карбоновые кислоты и их соли (мыла) – $RCOON$, $RCOONa$; алкилсульфаты $ROSO_2ONa$; алкиларилсульфонаты – $RArSO_2$ и другие. Главное достоинство этих ПАВ- относительная простота производства и дешевизна. Главный недостаток анионныхПАВ - они плохо работают в жесткой воде.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде, образуя поверхностно - активные катионы. К ним относятся алифатические и ароматические амины и их соли, четырехзамещенные аммониевые основания, пиридиниевые соединения, а также фофониевые, сульфониевые, сульфоксониевые ПАВ. Их используют в качестве антистатиков, модификаторов поверхностей,

антикоррозионных веществ, бактерицидных препаратов. По потреблению занимают третье место после анионных и неионогенных ПАВ и составляют около 10 % от общего количества производимых ПАВ.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в водных растворах. По потреблению занимают второе место после анионных ПАВ (30% от общего производства). Они эффективны и в жесткой воде, и могут использоваться в сочетании с другими ПАВ. К ним относятся этоксилированные алифатические спирты, они входят в состав многих моющих средств, этоксилированные метиловые эфиры жирных кислот, обладающие большой поверхностной активностью, плуроники – блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена с общей молекулярной массой до 20 000.

Амфолитные ПАВ в своем составе имеют как кислотные, так и основные группы, поэтому в зависимости от pH раствора они диссоциируют как катионные (при $pH < 4$), как анионные (при $pH > 9$) и не диссоциируют в интервале pH 4-9 и ведут себя как неионогенные ПАВ. К этому классу ПАВ относятся аминокислоты, белки и другие природные соединения

В последние 20-25 лет стали широко применяться **поверхностно-активные полимеры**. Широко используются три типа полимерных ПАВ:

- ПАВ, в которых гидрофильные боковые группы привиты к гидрофобному скелету. К ним относятся природные липополисахариды, синтетические, алкилполиуретаны и др. Широко используемый в промышленности препарат «Эмульсан» - полианионный липосахарид, является эффективным эмульгатором и используется, например, для стабилизации нефтяных эмульсий и для очистки почвы от нефтяных загрязнений;

- природные и синтетические полимерные ПАВ, в которых гидрофобные боковые цепи привиты к гидрофильному скелету. К ним относят гликопротеины, этоксилированные полиакрилаты, этоксилированные лигносульфаты и смолы, силиконовые ПАВ. Они являются хорошими смачивателями, антивспенивателями. Основной недостаток - плохая биоразлагаемость и высокая стоимость;

- полимерные ПАВ с гидрофильными и гидрофобными блоками. К природным ПАВ этого типа относятся многие белки, к синтетическим - сополимеры полиэтиленгликоля. Они являются универсальными ПАВ.

Количественной мерой коллоидно - химических свойств ПАВ служит **гидрофильно - липофильный баланс (ГЛБ)**, характеризующий соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Чем выше число ГЛБ, тем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильных свойств ПАВ. Числа ГЛБ определяют экспериментально. Работами Дэвиса установлена количественная зависимость ГЛБ от состава и структуры молекулы ПАВ. Каждой структурной единице в молекуле ПАВ присваивают определенное групповое число (q_i). Для гидрофильных групп $q_i > 0$; для гидрофобных - $q_i < 0$. ГЛБ определяется как сумма групповых чисел: $ГЛБ = 7 + \sum q_f + \sum q_n$, где $\sum q_f$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп; $\sum q_n$ – сумма чисел всех

липофильных групп. В зависимости от числа ГЛБ ПАВ используется для той или иной цели, например, при выборе ПАВ для стабилизации прямой или обратной эмульсии. ПАВ, имеющие большие значения чисел ГЛБ, используются для стабилизации прямых эмульсий и, наоборот, ПАВ, имеющие маленькие значения ГЛБ эффективны для стабилизации обратных. Если ПАВ имеют числа ГЛБ от 7 до 9, их используют в качестве смачивателей, от 13 до 15 – в качестве моющих веществ, от 15 до 16 – в качестве солюбилизаторов в водных растворах.

Многие ПАВ обладают способностью к самоорганизации в растворах полярных и неполярных растворителей. Это проявляется в том, что при достижении определенной концентрации ПАВ в растворе самопроизвольно происходит образование наноразмерных агрегатов, состоящих из десятков или сотен молекул или ионов ПАВ. Эти агрегаты называются *мицеллами*. Мицелла представляет собой самоорганизованную структуру с определенным расположением и упаковкой образующих её молекул ПАВ. ПАВ, способные к образованию таких структур называют *мицеллярными или коллоидными*. Концентрация растворов ПАВ, при которой начинается образование мицелл, называется *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*. Величина ККМ зависит от состава и строения молекул ПАВ, присутствия электролитов в растворе, температуры.

Расположение молекул ПАВ в мицеллах соответствует правилу уравнивания полярностей, согласно которому молекулы ПАВ в мицелле ориентируются так, чтобы полярная группа была направлена в сторону полярной дисперсионной среды, а неполярные группы экранируются полярной оболочкой от прямого контакта с растворителем (водой). В обратных мицеллах расположение ПАВ противоположно: ядро состоит из полярных групп, а в сторону неполярной среды обращены углеводородные цепи. Форма мицелл разнообразна. При достижении ККМ в растворе самопроизвольно образуются *сферические мицеллы Гартли*. Диаметр мицеллы Гартли равен удвоенной длине молекулы ПАВ (см рис 16 б). Число молекул ПАВ, составляющих мицеллу, называют числом ассоциации *n*. Сумма молекулярных масс всех молекул в мицелле называется мицеллярной массой. При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, что приводит к их деформации. Мицеллы принимают цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную, пластинчатую формы (рис.16 в, г, д, е). Такие мицеллы называют *мицеллами Мак-Бена*. При концентрациях много больших (в 10-50 раз) ККМ, мицеллы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя образуют *жидкокристаллическую структуру*. С дальнейшим увеличением концентрации ПАВ в растворе жидкокристаллическая структура переходит в *гелеобразную*, а затем в *твердокристаллическую*. В растворах ПАВ все эти формы находятся в равновесии. Существование разных форм мицелл в зависимости от концентрации ПАВ называют *полиморфизмом мицелл*.

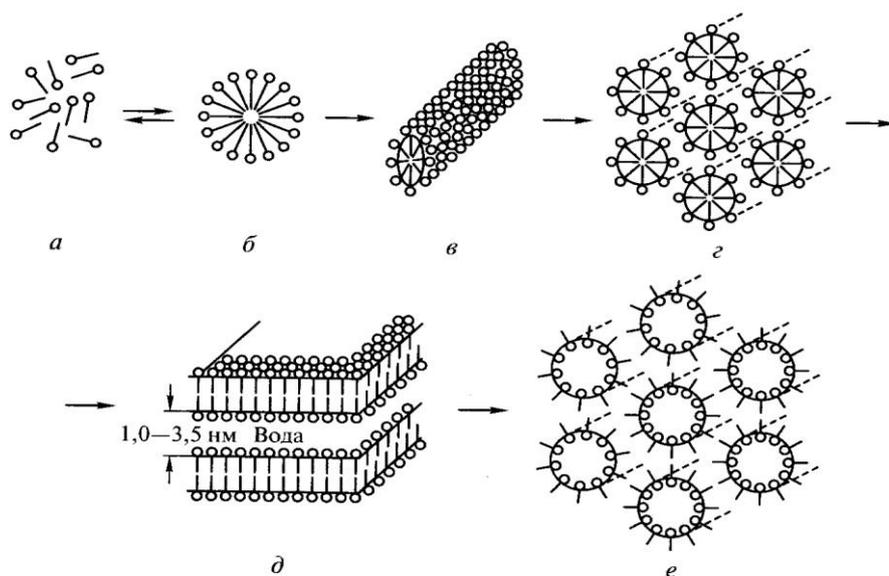


Рис. 16. Полиморфизм мицелл ПАВ:

а- отдельная молекула ПАВ; б- прямая сферическая мицелла; в- прямая цилиндрическая мицелла; г- гексагональная упаковка прямых цилиндрических мицелл; д- пластинчатая мицелла; е- гексагональная упаковка обратных цилиндрических мицелл

При достаточно высокой концентрации ПАВ цилиндрические мицеллы начинают ветвиться, происходит переход к связнодисперсной мицеллярной структуре и во всем объеме раствора формируется трехмерная сетка и система становится биконтинуальной – состоящей из непрерывной сетки из наноразмерных элементов и жидкости, заполняющей наноразмерные поры и каналы внутри сетки.

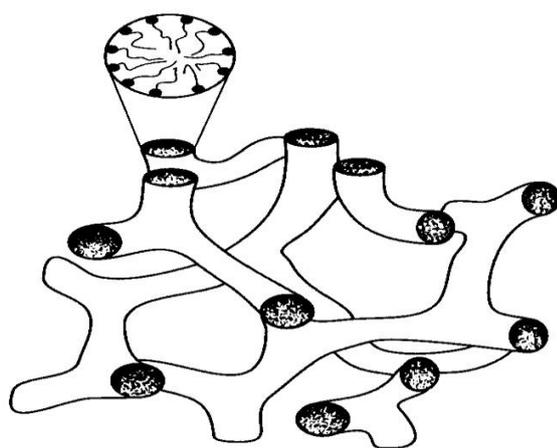


Рис.17. Биконтинуальная структура мицеллярных ПАВ

Важнейшим свойством мицеллярных ПАВ является способность коллоидно растворять или **солюбилизировать** нерастворимые в воде органические вещества. Вещество, которое растворяется в растворах ПАВ,

называется солюбилизатором. Солюбилизирующая способность разных ПАВ различна и возрастает с увеличением длины углеводородного радикала, с увеличением концентрации раствора ПАВ. Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества. Неполярные углеводороды растворяются в ядрах мицелл, а полярные органические вещества так, что их углеводородные цепи направлены внутрь мицелл (рис.17).

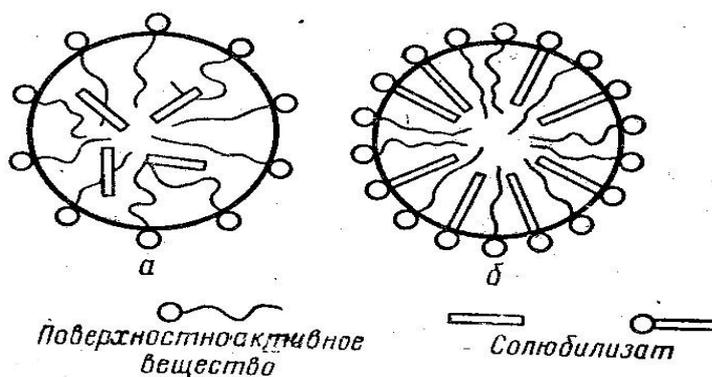


Рис.17.Схема солюбилизации углеводородов (а) и полярных органических веществ (б) в мицеллах ПАВ

Для неионогенных ПАВ, содержащих полиоксиэтиленовые группы известен еще один особый способ солюбилизации: молекулы солюбилизата не проникая внутрь мицеллы, располагаются между изогнутыми оксиэтиленовыми цепями.

Коллоидные ПАВ находят широкое применение в различных областях промышленности и в быту: они являются основой для получения различных синтетических моющих веществ, смазок, стабилизаторов микрогетерогенных систем, солюбилизаторов, жидких кристаллов.

Лекция 4

Общие свойства металлов и их соединений

Большинство простых веществ проявляют металлические свойства. В периодической системе Д.И.Менделеева металлы занимают левую нижнюю часть, причем граница (нерезкая) переходит за диагональную линию, проведенную из левого верхнего угла.

Современная техника использует прежде всего железо и его сплавы; причем ценные сорта стали изготавливают с включением в их состав наряду с железом таких металлов, как ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, вольфрам и др., которые придают сталям ценные свойства.

В твердом состоянии металлы отличаются высокими теплопроводностью, электропроводностью и высокой отражательной способностью по отношению к видимому свету, благодаря так называемому металлическому блеску. Металлы характеризуются также тем, что в исключительно редких случаях образуют гомогенные смеси или растворы с

неметаллическими веществами. Они способны образовывать смеси с другими металлами (сплавы).

Металлы обладают специфическими металлическими свойствами. Они более или менее ковкие, а некоторые из них имеют большую прочность при растяжении или при сжатии. В жидком состоянии металлам присуще большинство из перечисленных свойств, исчезающих для газообразного состояния. Пары металлов прозрачны и не проводят электрический ток. С другими газами они смешиваются в любых отношениях. Следовательно, металлические свойства связаны с твердым и жидким состоянием.

Электронное строение металлов

Специфика химической связи – важнейший фактор, определяющий физико-химические свойства веществ. Поэтому типы кристаллических решеток различаются в зависимости от природы частиц в узлах кристаллических решеток.

Кристаллические решетки, которые образуют металлы, называются металлическими. В узлах их находятся положительные ионы металлов, а свободные электроны осуществляют нелокализованную химическую связь.

Металлические кристаллы образуют элементы, у которых число валентных электронов мало по сравнению с числом валентных орбиталей. Вследствие этого химическая связь в металлических кристаллах сильно делокализована.

Число электронов у атомов металлов слишком мало для образования истинных ковалентных связей, поэтому валентные электроны распределяются одинаково между всеми атомами, будучи одновременно подвижными. Металлы отличаются от неметаллов главным образом своими характерными свойствами – высокими теплопроводностью и электропроводностью, почти полной непрозрачностью и высокой отражательной способностью к видимому свету.

Эти различия между металлами и неметаллами справедливы для твердого и жидкого состояний. В газообразном состоянии они исчезают. Например, пары ртути бесцветны, прозрачны и не проводят электрического тока. Одноатомность в газообразном состоянии – не характерное свойство металлов, в парах щелочных металлов имеются в заметном количестве двухатомные молекулы.

Однако резкой границы между металлами и неметаллами нет.

Вещества, которые занимают среднее положение между металлами и неметаллами, называют полуметаллами, которые отличаются от металлов тем, что их электропроводность при переходе из твердого состояния в жидкое возрастает, тогда как электропроводность металлов при плавлении падает.

Полуметаллы отличаются от типичных металлов недостаточной ковкостью. Область неметаллов в периодической системе Д.И.Менделеева отделена от области металлов в главных подгруппах диагональю,

проходящей от бора через кремний, мышьяк и теллур к астату. Среди элементов, лежащих на этой диагонали, бор и кремний – неметаллы, мышьяк и теллур – полуметаллы. Все элементы главных подгрупп (включая водород), расположенные вправо от диагонали, являются металлами. Те из металлов, которые примыкают к диагонали снизу, а именно Ge, Sb, Bi, Po обладают характером хрупких металлов (они обладают, в основном свойствами металлов, за исключением хрупкости). Все элементы, принадлежащие к побочным подгруппам периодической системы, как и все элементы семейства лантаноидов, являются металлами.

Физические свойства металлов

Для того, чтобы наиболее рационально применять на практике свойства металлических материалов, необходимо изучать их строение, понять природу происходящих в них процессов.

Замечательным свойством металла являются теплопроводность и электропроводность. Металлы имеют не только более высокую удельную электропроводность, чем электролиты, но и другой механизм переноса электрического тока. Электрический ток проходит через металл без переноса вещества, в то время как через электролиты ток переносится ионами. Электропроводность электролитов возрастает с повышением температуры, так как увеличивается подвижность ионов. Наоборот, электропроводность металлов возрастает с уменьшением температуры, достигая больших значений при низких температурах. Вблизи абсолютного нуля некоторые металлы не оказывают сопротивления проходимого тока (сверхпроводимость). Электропроводность металлов зависит от свободных или от очень подвижных электронов в металле. Присутствие последних делает невозможным установление электрического поля внутри самого металла. Разность потенциалов, которая появляется при приложении Э.Д.С. к концам металлического проводника, мгновенно компенсируется перемещением электронов.

Входящий в состав твердого тела электрон свободен (т.е. может изменять свое состояние под влиянием внешних сил и теплового движения) только в том случае, если имеется достаточное количество близких по энергии состояний, не занятых другими электронами. Наоборот, тот же электрон окажется связанным (неспособным изменять свое состояние и участвовать в электропроводности), если соседние, близкие по энергии, состояния уже заняты электронами. Поэтому в электропроводности могут участвовать лишь частично заполненные электронами зоны, где имеется множество близко расположенных свободных уровней. Наивысшую целиком заполненную валентными электронами энергетическую зону в кристалле при температуре абсолютного нуля называют валентной зоной, а следующую за ней, вышерасположенную пустую или частично заполненную зону – зоной проводимости.

Если валентная зона и зона проводимости перекрываются и кристалл имеет частично заполненную зону при любой температуре, то он является металлом (проводником). Так, в кристаллах металлов: у натрия частично заполнена 3s-зона, у алюминия – 3p-зона, а у магния валентная зона 3s-зона, перекрываясь со свободной зоной проводимости 3p, также образует частично заполненную зону.

Если же зона проводимости и валентная зона не перекрываются и между ними имеется энергетический разрыв – запрещенная зона, то кристалл является диэлектриком или полупроводником.

Энергетический разрыв между валентной зоной и зоной проводимости, т.е. количество энергии, которое надо сообщить электрону, чтобы перевести его из валентной зоны в зону проводимости, называют шириной запрещенной зоны $\Delta\varepsilon$. Если ширина запрещенной зоны велика ($\Delta\varepsilon > 3\varepsilon_{\text{эв}}$), то такой кристалл является диэлектриком в широком интервале температур. Если же ширина запрещенной зоны мала ($\Delta\varepsilon < 3\varepsilon_{\text{эв}}$) и кристалл только при температуре, абсолютного от нуля, имеет частично заполненную зону, то такой кристалл является полупроводником.

При температуре абсолютного нуля в полупроводнике все возможные энергетические состояния валентной зоны занята электронами, а зона проводимости пуста.

Весьма высокие для металлов значения электрической проводимости указывают на значительную подвижность электронов в пространственной металлической структуре. Свободные валентные электроны в металлах, перемещаясь по энергетически доступным орбиталям, осуществляют нелокализованную, ненаправленную химическую связь между атомами и определяют электрическую проводимость металлов. Металлическая связь – это нелокализованная связь.

Металлическая связь ярко проявляется в щелочных и щелочноземельных металлах. В металлах переходных элементов образование энергетических зон и наличие металлической связи определяется перекрыванием s-, p-, и d-орбиталей. Химическая связь в металлах d- и f-элементов не является только металлической связью, их специфические свойства (высокие энергии связи атомов и энергии атомизации, высокие температуры плавления и кипения) объясняют возможность возникновения направленной связи с перекрыванием d-орбиталей.

Чем больше валентных электронов, тем больше связей он может образовать между соседними атомами. В переходных металлах в образовании металлической связи, помимо s и p – орбиталей внешнего уровня, принимают участие d-орбитали ближайшего уровня, неполностью заполненного электронами (например, у металла 4 периода – $3d^5, 4s 4p^3$ – орбитали). Максимальное число связей образуют переходные металлы VI группы (в которых каждая из пяти d-орбиталей занята одним электроном).

Этим объясняется, почему атомные радиусы при переходе от элементов I группы к элементам VI группы уменьшаются, затем остаются

постоянными (до VIII группы) и снова увеличиваются у следующих элементов.

Такие свойства, как температура плавления, прочность при растяжении и при сжатии и твердость, имеют более высокие значения у металлов с малыми атомными радиусами.

Магнетизм металлов

Известно, что магнитные моменты электронов, находящихся попарно на атомных или молекулярных орбиталях, взаимно компенсируются. Соответствующие молекулы или ионы не обладают постоянным магнитным моментом, они являются диамагнитными. Молекулы или ионы, которые содержат один или несколько неспаренных электронов являются парамагнитными. В случае металлов в твердом состоянии появляются некоторые осложнения вследствие взаимного влияния соседних атомов в решетке. Металлы главных подгрупп периодической системы диамагнитны, за исключением элементов – I, II, III групп, которые слабо парамагнитны. Ионы элементов этих групп имеют электронные конфигурации газов и, следовательно, являются диамагнитными. Парамагнетизм металлов вызван свободными электронами их решетки.

Переходные металлы парамагнитны, за исключением элементов подгрупп IV и IVB (Cu, Ag, Au, Zn, Cd).

Парамагнетизм переходных металлов гораздо сильнее, чем у металлов главных подгрупп и значительно возрастает с увеличением порядкового номера.

Ферромагнетизм – частный случай парамагнетизма, характеризующийся тем, что ферромагнитный металл, помещенный предварительно в магнитное поле, неограниченно сохраняет свойство развивать свое собственное подобное поле. Ферромагнетизм проявляется у нескольких элементов - железа, кобальта, никеля и некоторых лантаноидов, а также некоторых сплавов этих металлов даже с неметаллическими элементами (C, Si), более слабый – у окиси железа (Fe_3O_4).

Ферромагнетизм проявляется только в металлах, находящихся в твердом состоянии при низкой температуре, и быстро исчезает, когда металл нагревается выше определенной температуры, называемой точкой Кюри (769°Fe , 356°Ni , 1075°Co).

В отличие от диамагнетизма и парамагнетизма ферромагнетизм является свойством кристаллической решетки, а не атомов металлов.

Соединения металлов

Кислородные соединения металлов

При изучении периодической системы, рассматривались закономерности, иллюстрирующие изменения характера оксидов, гидроксидов в зависимости от положения элемента в периодической системе.

По мере продвижения от начала периода к его концу ослабевают основные свойства оксида и усиливаются кислотные. Переход этот совершается через оксиды, носящие амфотерный характер

Оксид	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
химическая	Na_2O MgO		Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
природа оксида	основная		амфотерная	кислотная			

Различие в свойствах оксидов разного типа проявляется при их взаимодействии с водой,



основной



кислотный

а также при взаимодействии оксидов разного типа друг с другом.



основной кислотный

Амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют, но могут реагировать и с кислотами, и со щелочами



основной



кислотный

а при сплавлении – с основными и кислотными оксидами.

d-металлы, в связи с их способностью проявлять переменную степень окисления, образуют ряд оксидов, свойства которых закономерно изменяются с ростом степени окисления: в низшей степени окисления – основные оксиды; в высшей степени окисления – проявление более или менее выраженные кислотные свойства, а промежуточные оксиды – амфотерные.

Например: CrO – основной оксид (Cr(OH)₂)

Cr₂O₃ – амфотерный (Cr(OH)₃)

H₃CrO₃

CrO₃ – кислотный H₂CrO₄

В высшей степени окисления оксиды и их гидроксиды, проявляют сходство с соединениями p-элементов одной и той же группы.

Многие оксиды d-элементов являются нестехиометрическими соединениями. Кристаллические решетки их, как правило, состоят из плотноупакованных оксид-ионов, причем часть пустот такой структуры заполнена ионами металлов. Существуют также и нестехиометрические оксиды, в решетках которых пустоты заполнены избыточным, т.е. сверхстехиометрическим кислородом. Примером первых являются FeO_{1-x} (x=÷0,05-0,10), вторых – UO_{2+x} (x=0,00÷0,30).

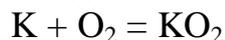
Оксиды с избытком кислорода против стехиометрического состава проявляют дырочную проводимость, а оксиды с избытком металла атомы которого отдают электроны в зону проводимости, обуславливая электронную

проводимость. К полупроводникам с дырочной проводимостью относятся MnO , Cu_2O , FeO и др. В кристаллах таких оксидах есть валентные места в тех узлах кристаллической решетки, в которых полагалось бы находиться иону металла. Такие окислы обнаруживают дырочную проводимость. Ряд оксидов, состав которых не подчиняется обычным правилам валентности, (Cr_3O , Ti_6O , Ti_3O) являются металлическими соединениями.

Кислород кроме оксидов, содержащих ион \hat{I}^{2-} , образует пероксиды, имеющие группировку $[\hat{I}_2]^{2-}$ и надпероксиды, производные $[\hat{I}_2]^-$ - радикала.

Пероксиды характерны для щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O_2 , BaO_2).

Надпероксиды известны для наиболее активных металлов (K, Rb, Cs). Они образуются при прямом взаимодействии простых веществ



При сжигании в избытке кислорода щелочные металлы дают перекиси. Наоборот, избыток металла при окислении благоприятствует образованию собственных окислов.

Перекиси щелочноземельных металлов образуются с меньшей легкостью, это можно объяснить их меньшей активностью.

Галогениды

Этот класс соединений представляет интерес в том отношении, что он содержит соединения элементов с наиболее сильно электроотрицательными элементами. Рассмотрим некоторые галогениды металлов главных и побочных подгрупп, что дает возможность определить общие закономерности химического и физического характера.

Галогениды элементов первой группы представляют собой типичные ионные соединения. Они могут быть получены прямым синтезом металлов с галогенами: чем меньше масса атома металла и чем больше масса атома галогена, тем менее интенсивно протекает эта реакция. Используются также и другие реакции – действие галогеноводородных кислот на окислы или гидроокиси и т.п. Энергия кристаллических решеток галогенидов щелочных металлов велика и имеет наибольшее значение у фторида лития (237 ккал/моль) и наименьшие у иодида цезия (139 ккал/моль). Теплоты образования решеток галогенидов элементов IIА группы несколько меньше. Наибольшей энергией решетки обладает фторид кальция (144,7 ккал/моль), наименьший – иодид магния. Теплоты образования растут для каждого галогена от бериллия к барию (исключение – фторид бария, имеющий несколько меньшую теплоту образования, чем фторид стронция) и убывают для каждого металла от фтора к иоду.

Еще менее прочны решетки галогенидов III А группы: фторид алюминия имеет теплоту образования 125,3 ккал/моль; у хлорида таллия она падает до 26,7 ккал/моль. Эти галогениды имеют отчетливо выраженный ковалентный характер.

В галогенидах металлов IV и VA групп проявляется ковалентный характер.

Интересно сравнить дигалогениды свинца и олова с их тетрагалогенидами. Низшие валентности отвечают более резкому проявлению металлических свойств: ковалентный характер проявляется менее отчетливо по мере перехода от германия к свинцу.

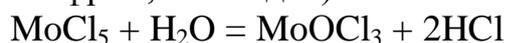
sp^3 -гибридное состояние характерно для тетрагалогенидов указанных металлов, имеющих форму тетраэдра. В ряду $Ge\Gamma_4 - Sn\Gamma_4 - Pb\Gamma_4$ (где Γ – галоген), устойчивость молекул падает.

В твердом состоянии тетрагалогениды, за исключением $Sn\Gamma_4$, $Pb\Gamma_4$, имеют молекулярную решетку, поэтому они легкоплавки и летучи.

Кристаллы $Sn\Gamma_4$, $Pb\Gamma_4$ имеют сложную решетку, состоящую из октаэдрических структурных единиц ЭF_6 . Таким образом, в PbF_4 атом Pb находится в состоянии sp^3d^2 – гибридизации, поэтому $Pb\Gamma_4$, в отличие от остальных галогенидов $Pb(IV)$, устойчив.

Галогениды металлов побочных подгрупп

Галогениды металлов побочных подгрупп характеризуются рядом общих черт. Низшие галогениды часто плохо растворимы в воде, а если растворимость достигает заметной величины, то галогениды обнаруживают признаки, типичные для солей. Многие из этих солей являются восстановителями (соли Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+}). Высшие галогениды часто неустойчивы к действию воды, и, чем ближе металлы к концу периода, тем сильнее выражен гидролиз галогенида, приводящий к образованию кислот или оксигалогенидов (вольфрам, молибден).



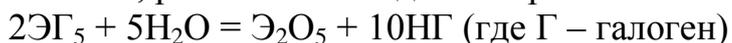
При нагревании галогенидов средних степеней окисления происходит диспропорционирование и получается металл и высший галогенид.



По разному ведут себя галогениды в водных растворах в зависимости от степени окисления металла/

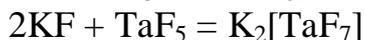
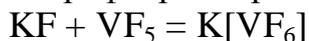
Тетрахлорид циркония энергично разлагается водой с образованием цирконила $ZrOCl_3$.

Галогениды ванадия, ниобия и тантала, в которых эти металлы пятивалентны, разлагаются водой с образованием гидратированного оксида.



В этой реакции проявляется кислотная природа галогенидов.

Тетрафториды реагируют с основными фторидами



Галогениды металлов побочных подгрупп очень склонны к комплексообразованию. Они разнообразны по составу. Известны продукты присоединения к галогенидам металлов аммиака, воды, гидроксильной группы и т.д.

Например: $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Гидриды

Способность водорода присоединять и отдавать электроны делает группу гидридов очень своеобразной. В тех же случаях, когда водород выступает в качестве окислителя, он ведет себя как типичный галоген, образуя аналогичные галогенидам, гидриды.

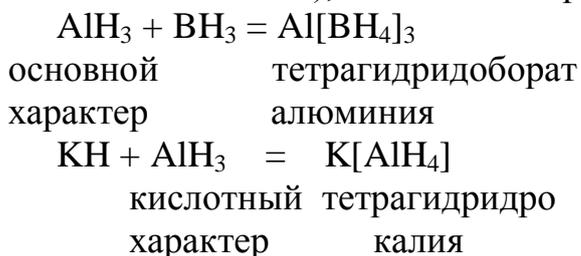
Гидриды могут быть ионными, ковалентными, ионно-ковалентными в зависимости от природы металла.

Ионными являются гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, например KH , CaH_2 .

Ионные гидриды представляют собой твердые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, т.е. соли.

Теплоты образования гидридов солеобразного типа довольно велики: от 21,6 ккал/моль у гидридов лития до 23,3 ккал/моль у гидрида кальция. Радиус гидридного иона H^- 1,54 Å – промежуточный между радиусами иона фтора (1,33) и иона хлора (1,81). В химическом отношении ионные гидриды ведут себя как основные соединения. Ковалентный характер связи металл – водород отчетливо обнаруживается у гидридов бериллия и магния, у элементов р-семейства IIIA группы. Это твердые вещества, хорошие восстановители, но они менее прочные по отношению к нагреванию, чем гидрид лития.

Металлы s и р-семейства образуют соединения промежуточные по свойствам между летучими (с ковалентными связями) и солеобразными гидридами, к которым относятся соединения бериллия, магния, элементов IIIA – группы. По своей структуре это вещества, состоящие либо из димерных $(\text{GaH}_3)_2$, $(\text{TlH}_3)_2$ либо из полимерных молекул: $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{AlH}_3)_n$ и т.д., в котором атомы элемента связаны друг с другом через атомы водорода Э-Н-Э. Гидрид алюминия AlH_3 можно рассматривать как амфотерное соединение, который может выступать и, как донор электронных пар (основное соединение), и как акцептор (кислотное соединение)



Элементы побочных подгрупп периодической системы с водородом образуют "металлообразные гидриды" или гидриды внедрения. Они часто не имеют стехиометрического состава. Гидриды внедрения образуют металлы побочных подгрупп IV группы (Ti, Zr, Hf), 5 группы (V, Nb, Ta), а также некоторые металлы VIII группы.

В периодической системе переход от гидридов одного типа (ионных или солеобразных) к другому типу совершается постепенно, причем по мере

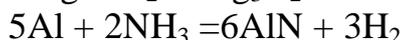
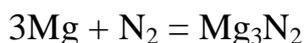
приближения к концу периодов состав гидридов переходных металлов утрачивает определенность, гидриды становятся похожими на сплав переменного состава. У металлов, где внутренняя оболочка заполнена, и казалось бы созданы условия для образования гидридов, сходных с гидридами щелочных или щелочноземельных металлов, однако возможность перехода внутренних электронов в валентную зону придает гидридам таких элементов как медь, цинк, промежуточный характер между типичными ионами и ковалентными соединениями.

Нитриды

Соединения азота с металлами и некоторыми другими электроположительными элементами называются нитридами.

В зависимости от природы металла различают нитриды, имеющие ионный или ионно-ковалентный характер связи. К этой группе нитридов относятся соединения азота с металлами I и II групп (s-элементы).

Металлы p-семейства, атомы которых имеют внешние p-электроны образуют нитриды ковалентного типа. Нитриды первого и второго типа могут быть получены при непосредственном взаимодействии металлов с азотом или аммиаком



Эти нитриды можно рассматривать как производные аммиака, в котором атома водорода замещены атомами металла. Нитриды s-элементов I и II групп (например Na_3N , Mg_3N_2) кристаллические вещества. Выше 300°C они разлагаются. Нитриды этого типа химически активны.

Металлы p-семейства (IIIА, IVА, VА) образуют с азотом соединения ковалентного характера. Это твердые, прочные, тугоплавкие и термостойкие вещества, обладающие свойствами полупроводников или диэлектриков.

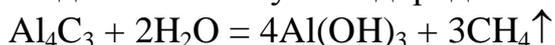
К металлоподобным нитридам относятся соединения азота с металлами побочных подгрупп, у которых наблюдается наложение ионной, ковалентной и металлической связи. Благодаря участию в связях между атомами металлов и азота, химическая связь в таких нитридах очень прочна. Они имеют сложный состав, не отвечающий обычным валентностям (TiN , Ti_3N , Cr_2N , CrN и др.). Они обладают высокой твердостью, электропроводностью, химической стойкостью к действию воды и кислот при комнатной температуре. Нитриды подгрупп меди и цинка имеют преимущественно ионно-ковалентную связь. С увеличением доли ковалентной связи возрастает устойчивость нитридов.

Карбиды

Соединения металлов с углеродом называются карбидами. В зависимости от типа металлов, образующих соединения с углеродом, карбиды имеют ионно-ковалентный или ковалентно-металлический характер связи.

Карбиды могут быть получены как прямым высокотемпературным синтезом или окислением металла каким либо углеводородом, а также взаимодействием их оксидов с углем при высоких температурах. Это твердые вещества, не растворяющиеся без разложения ни в одном из известных растворителей.

Ионно-ковалентные карбиды образуют активные металлы s-семейства, p-металлы и d- металлы I и II групп. Это солеобразные карбиды, подобные обычным солям и могут быть представлены как производные метана (Mg_2C , Be_2C , Al_4C_3) или ацетилена (CaC_2). Они разлагаются водой с образованием гидроксида металла и углеводорода



Металлоподобные карбиды – это карбиды переходных металлов (TiC , ZrC , VC , TaC , Mo_2C , W_2C и др.). Кристаллические структуры этих карбидов представляют собой решетки из атомов переходных металлов, в междоузлиях которых внедрены атомы углерода (фазы внедрения). Межатомные связи в таких карбидах имеют металлический характер, причем в этих связях принимают участие и электроны атомов углерода. Эти карбиды обладают рядом металлических свойств: высокой теплопроводностью и высокой электропроводностью с отрицательным температурным коэффициентом.

Металлоподобные карбиды отличаются высокой твердостью, жаропрочностью, хрупкостью. Это очень тугоплавкие вещества. Например: HfC - $t_{пл}$ $3890^{\circ}C$, TaC - $t_{пл}$ $3880^{\circ}C$. Для них характерна высокая химическая стойкость. Карбиды тугоплавких металлов, особенно TiC , W_2C обладают жаростойкостью – активно окисляются при температурах выше $1100-1200^{\circ}C$. Различают также карбиды типа Fe_3C (Mn_3C , Co_3C , Ni_3C). Они имеют кристаллическую структуру, близкую к структурам фаз внедрения, но иного более сложного типа. В отличие от металлоподобных карбидов, они не обладают столь высокими температурами плавления и твердостью и растворяются в разбавленных кислотах с выделением смеси углеводородов с водородом.

Природные соединения металлов

В природе металлы встречаются в виде силикатов, сульфидов, оксидов, но эти соединения, однако, не всегда являются рудами. Некоторые металлы образуют соединения минералы, имеющие определенный состав, другие встречаются в виде изоморфных примесей к минералам, иногда в очень небольших количествах. Минералы могут находиться в земной коре в столь малых концентрациях, что их разработка затруднена или экономически невыгодна. Особенно трудно получать в технике так называемые "рассеянные металлы" (Cd , Ga , In , Re , Ge , Hf и др.).

По химическому составу руды представляют собой окислы, галогениды, сульфиды, иногда мышьяковистые или сурьмянистые соединения. Лишь немногие металлы (золото, серебро, висмут, медь, ртуть) встречаются в самородном состоянии. Руды могут быть простыми, из

которых получают только один металл (руды железа) и комплексные, из которых можно извлечь несколько металлов. Из комплексных руд иногда получают и рассеянные металлы. Руда является смесью различных минералов, и тот из них, из которого извлекают металл, называют рудным, а остальные пустой породой. Руды различаются в зависимости от содержащегося в них металла; они могут быть железными, медными медно-никелевыми, полиметаллическими др.

По типу атомов, связанных с атомами металлов, их делят на окисленные, сульфидные, галогенидные и самородные. Окисленные руды – те, в которых получаемый металл входит в состав оксидов или кислородсодержащих солей: карбонатов, силикатов, сульфатов, фосфатов и т.д.

Например: MnO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 .

Если оксид имеет амфотерный или кислотный характер, то металл может входить в состав аниона соединения, образующего минерал: хром в $Fe(CrO_2)_2$, титан в $FeTiO_3$ или $CaTiO_3$. Карбонатные руды ($MgCO_3$, $CaCO_3$, $ZnCO_3$, $(CuOH)_2CO_3$, $FeCO_3$) легко при нагревании разлагаются на оксиды, отщепляя CO_2 .

Сульфатные, фосфатные и боратные руды представляют собой чистые минералы активных металлов: гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, мирабилит или глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и т.д.

Очень широко распространены в земной коре силикатные руды, которые имеют сложную структуру. Они содержат минерал сподумен $LiAl(SiO_3)_2$, оливин Mg_2SiO_4 , берилл $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, ортоклаз $KAlSi_3O_8$ и др.

Они очень устойчивы, трудно поддаются химическим превращениям. Поэтому получение металлов из них связано с трудностями, получают лишь те металлы, которые не встречаются в других соединениях (например, бериллий). Цветные тяжелые металлы чаще образуют сульфидные руды (PbS , $CoAsS$, NiS , $CuFeS_2$, ZnS , VS_2), а активные легкие металлы встречаются в виде галогенидных минералов ($NaCl$, Na_3AlF_6 , KCl , $KCl \cdot NaCl$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, CaF_2). Металлы, отличающиеся химической пассивностью (Cu , Ag , Au , Pt , Hg) образуют самородные руды, представляющие собой горные породы с вкраплениями зерен металла или продукт разрушения пород в виде золотоносных песков.

В своих природных соединениях металлы находятся в окисленном состоянии, поэтому основной процесс металлургии – процесс восстановления металлов: $Me^{+n} + ne^- = Me$.

Способы получения металлов

Существуют различные способы восстановления металлов, которые требуют значительной затраты энергии.

Для протекания восстановительного процесса необходимо использовать высокие температуры, либо проводить их в растворе.

Процессы, которые осуществляются при сильном нагревании, называются *пирометаллургическими*, а если они проводятся в растворах – гидрометаллургическими.

Химическое восстановление металлов

Окиси металлов могут быть восстановлены до металла нагреванием в атмосфере водорода. Чем меньше теплота образования окиси по сравнению с теплотой образования воды, тем равновесие процесса больше смещается вправо. Восстановление металла из оксидов происходит при различном температурном режиме. Например, Ag_2O восстанавливается водородом при комнатной температуре; Fe_2O_3 , CuO восстанавливается при температуре 200^0 - 400^0 , а MnO при температуре 2500^0 .

При восстановлении окисей водородом металла образуются в тонкодисперсном состоянии и являются очень реакционноспособными.

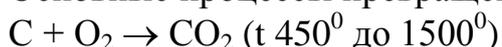
Восстановление углеродом

В качестве восстановителя в технике чаще используют углерод. (обычно в форме кокса, реже – древесного угля). Окислы тем легче восстанавливаются, чем ниже их теплоты образования.

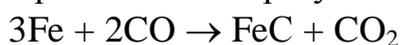
Примером пирометаллургического производства металлов с использованием в качестве восстановителя углерода могут служить способы получения железа, кобальта, никеля, цинка, ванадия в виде сплава с железом – феррованадия, феррохрома, ферромарганца.

Самым значительным производством является доменный процесс – производство чугуна.

Основные процессы превращения железной руды (Fe_2O_3) в чугун:

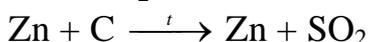
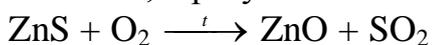


При t 1300^0C образуется цементит,



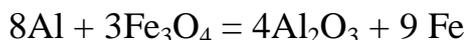
который остается в чугуне, доводя в нем содержание углерода до 5%.

Для восстановления углеродом пригодны только окислы. Чтобы восстановить металл из сульфидов сначала их подвергают окислительному прокаливанию, в результате которого они превращаются в окислы:

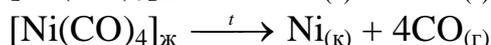
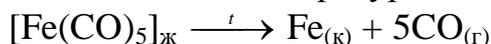


К пирометаллургическим способам относится *металлотермия*, когда роль восстановителя играет активный металл, образование оксида или галогенида которого сопровождается большим тепловым эффектом.

Соединение алюминия с кислородом сопровождается очень большим выделением теплоты. В связи с этим, при накаливании смеси оксида с порошком алюминия происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением свободного металла.



При этом температура достигает 3000°C . Аллюминотермия используется для сварки друг с другом металлических (стальных) частей. С помощью алюминия получают также хром (из Cr_2O_3), марганец (из Mn_3O_4) и т.д., т.е. те металлы у которых теплоты образования оксидов меньше теплоты образования оксида алюминия. Железо, кобальт, никель особой чистоты (менее 0,01% примесей) получают через их карбонилы, для чего исходные технические металлы обрабатывают при $150-200^\circ\text{C}$ под давлением монооксидом углерода. Образующиеся жидкие карбонилы затем разлагаются при более высокой температуре до металла.



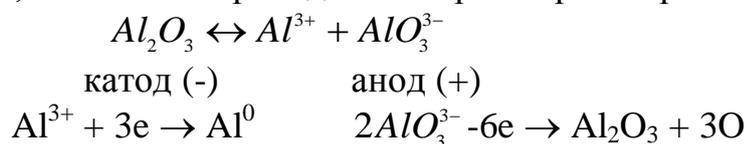
Очистка в этом процессе основана на том, что сопутствующие примеси, если и образуют карбонилы, то с резко отличными от исходного вещества. Преимущество этого метода заключается в том, что большая летучесть названных карбониллов позволяет полностью отделить все примеси.

Получение металлов электролизом их соединений осуществляют как с помощью пирроэлектрореталлургических, так и гидроэлектрореталлургических процессов.

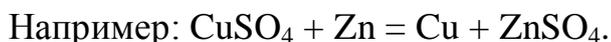
Методами пирометаллургии получают очень активные металлы, легко окисляемые кислородом воздуха и водой. Для этого соединение металла переводят в расплав, который подвергают электролизу. Для уменьшения затрат энергии обычно плавят соединение металла, добавляя к нему родственные вещества, так как смеси имеют более низкие температуры плавления, чем отдельные компоненты.

Например, литий получают электролизом расплава LiCl в смеси с KCl , натрий из NaCl в смеси с CaCl_2 .

Алюминий получают из Al_2O_3 ($t_{\text{пл}}=2050^\circ\text{C}$) расплавленном криолите Na_3AlF_6 при $900-950^\circ\text{C}$, после чего проводят электролиз раствора.



Гидроэлектрореталлургия применяется в производстве чистых металлов: медь – из CuSO_4 , Zn из ZnSO_4 и т.д. К методам гидрометаллургии относится восстановление металла из растворов их солей другими более активными металлами:



Лекция 5

Сплавы. Твердые растворы. Интерметаллические соединения

Сплавы – это гомогенные смеси металлов в расплавленном состоянии и продукты их затвердевания, которые образуют твердые растворы. Однако, при затвердевании может происходить разделение на две или несколько твердых фаз. В первом случае сплав представляет собой скопление идентичных кристаллитов. Во втором случае различается несколько видов кристаллитов, которые могут быть чистыми металлами, твердыми растворами обоих металлов или интерметаллическими соединениями. Поэтому природа сплавов очень сложна и может быть очень разнообразной. Они могут состоять из твердых растворов или из соединений металлов между собой или из комбинации двух последних типов.

Твердые растворы называются так потому, что при их образовании в решетке одного вещества без изменения ее структуры располагаются атомы или ионы другого вещества.

Металл характеризуется повышенной склонностью растворять металлические и неметаллические простые вещества. Это объясняется предельной нелокализovanностью металлической связи. Из-за дефицита электронов, валентная зона металлического кристалла может принимать некоторое число добавочных электронов, не вызывая изменения структуры и металлических признаков кристалла.

Прибавление электронов сверхдопустимого приводит к энергетической неустойчивости данного типа кристаллической структуры металла – растворителя и к возникновению структуры нового типа.

Образованию твердых растворов, способствует близость химических свойств, атомных радиусов и типов кристаллической структуры сходных веществ.

Кристаллическая решетка твердого раствора образована частицами двух или более веществ, которые относительно друг друга размещены неупорядоченно. Различают твердые растворы *замещения* и твердые растворы *внедрения*. Условием образования компонентами твердых растворов замещения является однотипность кристаллической решетки и близость размерности частиц компонентов. Например, никель не образует твердых растворов с Са и К, которые резко отличаются от никеля размерами атомов и по свойствам ($r_{Ni}^0=1,23 \text{ \AA}$, $r_{Ca}^0=1,97 \text{ \AA}$, $r_{K}^0=2,3 \text{ \AA}$). С атомами Со, Fe, Мп никель образует твердые растворы, так как они близки по химическим свойствам и размерам атомов ($r_{Co}^0=1,25 \text{ \AA}$, $r_{Fe}^0=1,26 \text{ \AA}$, $r_{Mn}^0=1,30 \text{ \AA}$)

Твердые растворы *внедрения* образуются путем проникновения меньших по размеру частиц в междоузлия кристаллической решетки, образованной частицами более крупными. Твердые растворы замещения встречаются чаще, чем твердые растворы внедрения, которые образуются при включении в металлическую решетку атомов неметаллов с небольшими радиусами, таких как С, N, H. Способность металлов растворять

металлические и неметаллические простые вещества объясняется способностью предельной нелокализованности металлической связи.

Валентная зона металлического кристалла из-за дефицита электронов принимает некоторое число добавочных электронов, не вызывая изменения структуры и металлических признаков кристалла.

Физико-химической основой создания сплавов, являются диаграмма *состав – свойство* и диаграмма состояния соответствующих систем, позволяющие определять свойства сплавов в условиях их термической обработки.

Сплавы в кристаллическом состоянии представляют собой поликристаллические тела, состоящие из большого числа мелких, различно ориентированных по отношению друг к другу кристаллов, называемых кристаллолитами или зернами. Фазы кристаллических сплавов представляют собой твердые растворы или химические соединения двух или более металлов (металлические соединения, интерметаллиды).

Рассмотрим диаграммы смеси двух металлов, *полностью растворимых друг в друге, как в жидком, так и в твердом состоянии.*

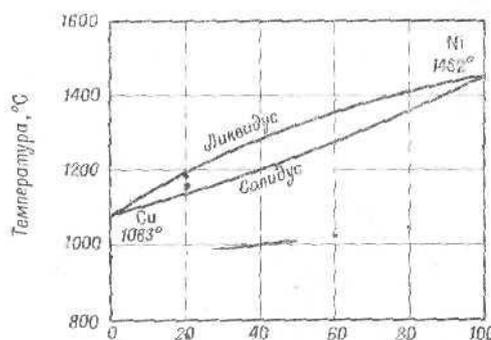


Рис. 1. Металлы, образующие непрерывные ряды твердых растворов Ni+Cu

На рис.1. приведена диаграмма состояния системы *медь-никель*. Верхняя кривая (ликвидус) показывает температуры, при которых из жидких смесей Cu + Ni начинают выделяться кристаллы. Так, в расплавленной смеси 20% Ni и 80% Cu первые кристаллы образуются при охлаждении до температуры, соответствующей точки ликвидуса -1200⁰. Соответствующая точка (расположенная на той горизонтали) солидуса показывает состав выделившихся кристаллов, который приблизительно равен 35% Ni и 65% Cu. Такой состав имеют лишь кристаллы, образовавшиеся в первый момент, так как вследствие их образования в расплаве становится меньше никеля, поэтому температура все больше понижается и образуются твердые растворы, объединенные никелем. При резком охлаждении равновесие не успевает установиться и твердые растворы имеют состав, близкий к составу жидкости.

Рассмотрим пример, когда металлы в жидком состоянии растворяются в любых отношениях, но полностью не растворимы в твердом состоянии. На кривой солидуса подобной системы сплавов, например Sb + Pb (рис.2) появляется резкий минимум.

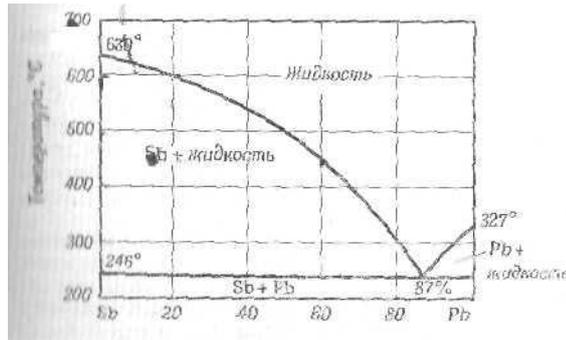


Рис.2. Металлы, нерастворимые в твердом состоянии, с эвтектикой.
Система Sb+Pb

Жидкую смесь Sb + Pb, соответствующую любой точке диаграммы, например смесь Sb + Pb в соотношении 1:1, при 600° можно рассматривать как ненасыщенный раствор Sb в Pb. При постепенном охлаждении (по вертикали) обнаруживается выделение кристаллов при достижении кривой плавкости примерно около 480°. При этой температуре раствор становится насыщенным сурьмой. Кристаллы выделяющейся твердой фазы представляют собой чистую сурьму. Благодаря этому, состав жидкого раствора изменяется и соответствует некоторым точкам, расположенным правее на кривой плавкости. Одновременно уменьшается температура затвердения. При дальнейшем охлаждении выделяется все большее количество Sb до этого момента, когда жидкость будет иметь состав 13% Sb и 87% Pb. Раствор такого состава насыщен как Sb, так и Pb и поэтому полностью затвердевает. Температура 246°, при которой происходит затвердевание, или *эвтектическая* точка, является самой низкой температурой, при которой еще может существовать какая либо жидкая смесь Sb + Pb. Твердая смесь, содержащая 13% Sb и 87% Pb и кристаллизующаяся в эвтектической точке, представляет собой механическую смесь этих двух металлов. В этой эвтектической смеси (или эвтектике) – когда обе твердые фазы Sb и Pb находятся в равновесие с жидкостью. Смесь равных частей Sb и Pb, рассмотренная выше, при затвердевании образуют сплав, в котором различаются отдельные кристаллы чистой Sb, которые выделяются первыми, окруженные застывающей позже эвтектикой. Если первичная жидкая смесь содержит больше свинца по сравнению с количеством, соответствующим эвтектике, то полученный сплав состоит из первичных кристаллов свинца, вкрапленных в массу эвтектики, кристаллизующийся в последний момент.

Диаграмма состояния для сплавов с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии

В сплавах этого типа, образуемых компонентами могут существовать жидкая фаза и два твердых раствора: раствор компонента α и γ и раствор

компонента γ и χ . В простейшем случае эти два твердых раствора образуют эвтектику.

К такому типу принадлежит система Pb-Sn.

Сплав олово – свинец

При медленном охлаждении расплава, состоящего из олова и свинца в случае, если он содержит избыток Sn, вначале кристаллизуется олово, а если в нем избыток свинца, то кристаллизуется свинец, благодаря чему сплав все более обогащается вторым компонентом. Одновременно понижается температура затвердевания; температура плавления и затвердевания олова (232°) понижается из растворенного в сплаве свинца, а температура затвердевания свинца (327°) – из-за растворенного олова, причем это понижение тем больше, чем больше содержание в сплаве растворенного второго компонента (это происходит и в обычных растворах. На рис.3 приведена зависимость температуры плавления и соответственно затвердевания от состава сплава.

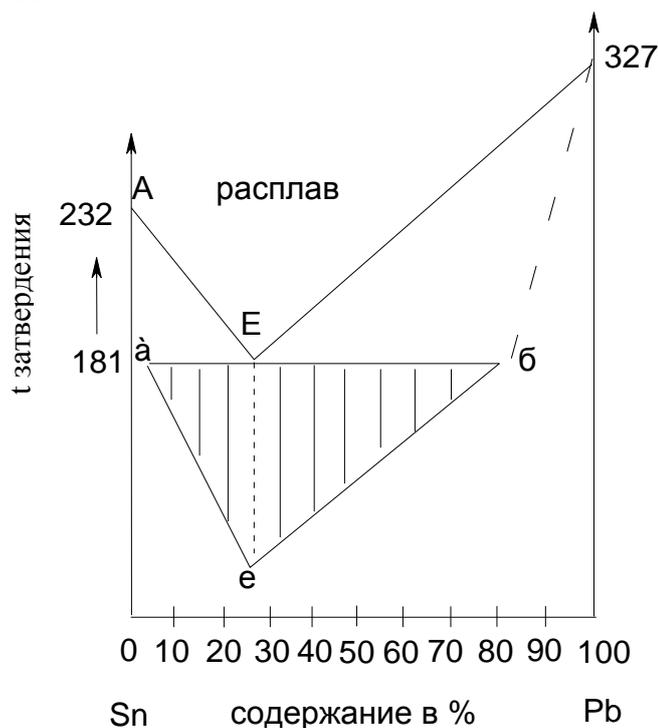


Рис. 3. Диаграмма плавкости сплавов Sn и Pb

На оси абсцисс нанесен состав в %, а соответствующие им температуры затвердевания – на ось ординат. Обе кривые пересекаются в определенной точке, отвечающей содержанию Pb 24,4%, а 75,6% Sn и температуре плавления 181° . Эта точка называется эвтектической точкой. Сплав, соответствующий составу эвтектической точки обладает из всех возможных сплавов между Sn и Pb наиболее низкой температурой плавления и затвердевания. Его называют эвтектическим сплавом (эвтектикой), а его температуру плавления – эвтектической температурой. Эвтектический сплав затвердевает как одно целое, не изменяя своего состава.

Рассмотрим систему Ag-Cu

Из диаграммы состояния (рис.3) видно, что образование твердых растворов происходит при малых концентрациях Ag и Cu и Cu и Ag, вследствие чего на диаграмме появляются кривые ликвидуса и солидуса.

При концентрациях, соответствующих середине диаграммы, металлы нерастворимы (разрыв непрерывности в растворимости). Здесь наблюдается эвтектика при $t\ 779^{\circ}$ и составе 72% Ag и 28% Cu. Однако в отличие от системы Sb-Pb обе фазы, составляющие эвтектику, представляют собой не чистые металлы Ag и Cu, а твердые растворы небольшого количества Cu в большом количестве Ag, и наоборот. Состав твердых растворов изменяется с температурой. При охлаждении металлы выделяются частично (левая часть диаграммы) или полностью (правая часть диаграммы). Из диаграммы видно, что при температуре ниже 400° из твердого раствора выделяются чистая медь.

Склонность к образованию твердых растворов присуща химически родственными металлам. К их числу относятся как металлы, входящие в одну и ту же группу или подгруппу периодической системы (например, K + Rb, Au + Ag, Cu + Au, Mo + W, Ni + Pd, As + Sb), так и металлы ближайших подгрупп (Au + Mn, Au + Ni, Au + Pt, Cu + Ni, Cu + Pd, Fe + Mn, Fe + Ni, Fe + V и др.).

Наоборот, склонность к образованию твердых растворов между металлами, сильно отличающимися друг от друга по своей электроотрицательности, - металлами групп А и металлами групп В – ограничена (таблица 1).

Таблица 1

Li	Be											(B)	(C)		
Na	Mg											Al	Si		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rb	Pd	Ag	Xd	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
-	Ra	Ac	Th	Pa	U										
A ¹		A ²										B ¹		B ²	

Однако, эти металлы могут образовывать интерметаллические соединения. Если расположить металлы в порядке усиления их химического взаимодействия друг с другом, то получится следующий ряд:

1. металлы не взаимодействуют друг с другом ни в жидком, ни в твердом состоянии;
2. металлы смешиваются в жидком состоянии, а в твердом состоянии образуют эвтектику;
3. металлы образуют друг с другом жидкие и твердые растворы любого состава;

4. металлы образуют между собой одно или несколько металлических соединений.

Более удаленные друг от друга в периодической таблице металлы сплавляются, образуя интерметаллические соединения. По своим физическим свойствам и решетке сплав отличается от входящих в его состав металлов тем сильнее, чем больше разность электроотрицательностей между этими металлами. Различают разные типы интерметаллических соединений.

К I типу интерметаллических соединений можно отнести сплавы между металлами B^2 и металлами групп A^1 и A^2 . Они отвечают обычным валентностям элементов (Mg_2Ge , Mg_3As_2 , $MgSe$). Эти соединения кристаллизуются в ионных решетках. Низкая электропроводность указывает на то, что решетки таких соединений являются промежуточными между металлическими и ионными. В случае, когда прибавление электронов сверх допустимого, может привести к энергетической неустойчивости кристаллической структуры металла – растворителя и к возникновению структуры нового типа; происходит превращение твердого раствора в металлическое соединение. Сплавы групп A^2 , B^2 ($CuSn$, $CrSb$, $CrTe$, $MnAs$, $MnSb$ и т.д.) имеют простые стехиометрические формулы. Соответствующие им решетки можно рассматривать как промежуточные между атомами и металлическими решетками.

Интерес представляют сплавы между истинными металлами, принадлежащими группам A^2 и B^1 . В зависимости от соотношения металлов сплавы могут быть образовывать характерных решеток, которые появляются на диаграмме состояния как *промежуточные* фазы, которые не всегда устойчивы при комнатной температуре.

Представляем формулы некоторых интерметаллических соединений: $CuBe$, $CuZn$, Cu_5Sn , Ag_3Al , Au_3Al , Cu_5Si , $CuZn_3$, Cu_3Sn , Ni_5Cd_{21} . Эти формулы свидетельствуют о том, что соответствующие элементы не проявляют своих обычных валентностей, свойственных им в химических соединениях. Соотношение между числами атомов обоих видов непостоянно. (Например: Cu_8Zn_5 , Cu_5Zn_6 в β -фазе латуни, которая при 800^0 устойчива в пределах 39% Zn -61% Cu и 55% Zn -45% Cu . Промежуточные фазы не являются химическими соединениями в обычном смысле этого слова. Они представляют только область ограниченной взаимной растворимости двух металлов.

Решетки промежуточных фаз отличаются от решеток, входящих в их состав чистых металлов, что указывает на химическое сродство между этими металлами. Это сродство обусловлено определенным соотношением между общим числом атомов в решетке и общим числом электронов, которые участвуют в образовании связей между атомами. Однако, это соотношение не является строго определенным, оно может изменяться в достаточно широких пределах.

Металлические соединения имеют сложную кристаллическую структуру, отличающуюся от структуры исходных металлов. Они могут отличаться по электроотрицательности, по твердости, температуре плавления

в сравнении с исходными компонентами. Эти различия можно объяснить тем, что металлические соединения – это соединения со смешанной межатомной связью (металлической, ковалентной и ионной).

Жаропрочные и коррозионностойкие сплавы. Специальные стали

Современная энергетика, космонавтика, реактивная авиация и другие области техники требуют материалы, способные работать в условиях высоких температур, обладающие повышенной механической прочностью, а также коррозионной устойчивостью в агрессивных средах. Для указанных целей используют сплавы различных материалов, так как чистые металлы в большинстве случаев пригодны в качестве конструкционных материалов, так как в большинстве случаев недостаточны прочны и тверды.

По характеру металла – основы различают черные сплавы (основа – железо), цветные сплавы (основа – цветные металлы), сплавы редких металлов, сплавы радиоактивных металлов. По числу компонентов наиболее распространены сплавы на основе железа (сталь, чугун, специальные стали). Для придания железу или обычной стали особых свойств (высокой механической прочности, стойкости к коррозии и других ценных качеств) в основной материал вводят легирующие добавки, которыми являются Cr, W, V, Ni, Si, Mo, Co, Mn, Ti, Nb, Zr, Ta, Cu, Al, B, N.

Введенные в основной металл добавки могут образовывать с железом либо твердые растворы, либо металлические соединения. Cr, Ni, Mn, W, Mo, V, Co, Ti, Nb, Zr образуют твердые растворы замещения с железом, причем только Ni, Co, V, Cr при высокой температуре обладают неограниченной растворимостью. При медленном охлаждении указанные элементы образуют с железом ряд химических соединений $FeNi_3$, $FeCo$, $FeCr$, FeV .

Каждая легирующая добавка определенным образом влияет на форму кристаллов, получающихся при отвердевании и охлаждении после нагревания (заковки); образовавшаяся мелкокристаллическая делает металл более прочным.

Легирующие элементы связывают вредные примеси, ухудшающие свойства металла, а также в некоторых случаях образуют защитные пленки на поверхности железа (стали), предохраняющие металл от коррозии.

Сталь, способная выдерживать длительные нагревы при высоких температурах без значительного окисления, называется жаростойкой. Стали с такими свойствами получают введением легирующих добавок Cr, Al, Si, Ni.

Образование окалины при высоких температурах, является результатом воздействия кислорода и других газов на поверхность металла, поэтому жаростойкость – есть сопротивление металла газовой коррозии.

Наличие в стали Mo, W, V ухудшает ее жаростойкость, так как образующиеся при высоких температурах оксиды MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 образуют легкоплавкие эвтектические сплавы с Cr_2O_3 и другими оксидами, испаряющимися при сравнительно низких температурах (ниже $1000^{\circ}C$). Возникающие в пленках пустоты облегчают диффузию кислорода к металлу,

увеличивая скорость коррозии. Различают низколегированные стали, содержащие до 2,5% легирующих элементов, среднелегированные – от 2,5 до 10% легирующих добавок. Стали, содержащие 13% хрома и более являются нержавеющей. Большое значение для современной техники имеют не только жаростойкие, но и жаропрочные стали, т.е. стали, обладающие значительным сопротивлением пластической деформации и разрушению при высоких температурах.

Жаропрочность является одним из важнейших свойств, определяющих эксплуатационные качества материалов в реактивной и ракетной технике.

Введение легирующих элементов в больших количествах, увеличивая жаростойкость, не делает ее прочной. Поэтому для сравнительно невысоких температур (300-350⁰С) наиболее пригодны низколегированные стали, содержащие Cr, Ni, Mo.

Сплавы железа, содержащие высокие концентрации никеля, обладают особыми свойствами. Например, инвар (36% Ni) обладает очень незначительным коэффициентом расширения и используется в радиотехнике. Сплав платины (48% Ni и 52% Fe) с таким же коэффициентом термического расширения, как у стекла, используемый для электровводов в стеклянные приборы вместо дорогостоящей платины.

Жаропрочные и жаростойкие сплавы типа нихром (80% Ni + 20% Cr) с высоким удельным сопротивлением и устойчивостью против газовой коррозии до 1100⁰С, используются для изготовления нагревательных элементов различного назначения. Высокой жаропрочностью и жаростойкостью при 800-1000⁰С обладают сплавы на основе кобальта. Например: сплав виталиум (75% Co, 13% Si, 7% Cr, 3% Mn), используемый как литейный сплав.

Литейные твердые сплавы – стеллиты – с содержанием кобальта от 45 до 60%, легированные значительными количествами вольфрама и хрома, идут для изготовления режущих инструментов.

Стали, содержащие большие количества кремния, являются кислотоупорными, так как кремний в присутствии окислителей легко образует защитную пленку SiO₂, предохраняющую металл от дальнейшего взаимодействия с кислой средой.

Наиболее коррозионноустойчивыми являются сплавы, имеющие структуру однородных твердых растворов. В таких сплавах, вследствие отсутствия неоднородных участков, обладающих различной химической активностью, не могут развиваться электрохимические процессы. Такими являются медные сплавы: латунь, содержащий до 50% цинка (простые латуни), а также небольшие количества Sn, Al, Ni, Si, Mn (специальные латуни). Они коррозионно устойчивы в атмосферных условиях, а специальные латуни устойчивы и против морской воды.

Бронзами называют не только сплавы меди, но и все медные сплавы, за исключением латуней и сплавов с большим содержанием никеля. Их называют по главному (после меди) компоненту сплава (алюминиевыми,

бериллиевыми, марганцовистыми). В бронзах содержится не более 10% основного легирующего компонента.

Из других специальных сталей следует отметить магнитные сплавы, идущие на изготовление мощных постоянных магнитов. Эти сплавы на основе железа содержат также никель, кобальт и алюминий и обладают высокими магнитными свойствами.

Известны сверхтвердые сплавы, которые при добавлении легирующих элементов наряду с твердыми растворами, содержат карбиды этих элементов, обладающих повышенной твердостью. Так, инструментальные стали, применяющиеся при обработки металлов, являются сложнолегированными содержащими в качестве легирующих элементов Cr, W, V. Они в быстрорежущей стали находятся только в виде карбидов.

Сверхтвердые сплавы – победит, видиа и другие, состоят в основном из карбидов тугоплавких металлов – W, Ti, Ta, а также, в меньшем количестве, карбидов V, Mo, Cr. Все эти карбиды сцементированы кобальтом.

Лекция 6

Коррозия металлов и методы защиты

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов под влиянием окружающей среды, сопровождающийся изменением их физико-химических свойств. В результате коррозии многие ценные свойства металлов ухудшаются: уменьшается прочность и пластичность, возрастает трение между движущимися деталями машин, нарушаются размеры деталей и т. д.

По характеру разрушения металлов различают равномерную и местную коррозию. Поверхность металла при коррозии может меняться по разному. Сплошное коррозионное разрушение наблюдается в том случае, когда продукты процесса покрывают всю поверхность. Слои образовавшихся веществ может равномерно покрывать верхний слой металла.

Местное коррозионное разрушение характеризуется поражением отдельных участков поверхностей металлов. При этом различают коррозию пятнами, когда диаметр больше, чем глубина проникновения; язвенную – примерно одинаковые диаметр и глубина проникновения; межкристаллитную, когда разрушение происходит по границам кристаллических зерен. Механические напряжения и вибрация сильно влияют на процессы коррозии. Они вызывают коррозионное растрескивание.

Местная коррозия более опасная, чем сплошная, так как из строя выходит ценная конструкция или даже целое сооружение, могут насквозь проржаветь трубопровод, обшивка морского судна, химическое оборудование.

По механизму коррозионного процесса различают:

1. Химическая коррозия, которая обусловлена взаимодействием металлов с другими газами или жидкостями, не проводящими электрический ток.

Существуют следующие разновидности этой коррозии:

1) газовая (SO_2 , CO_2 , оксиды азота, H_2S и т. п.);

2) атмосферная (разновидность газовой, но основную роль играют кислород и пары воды);

3) коррозия в неэлектролитах (масла, нефть, нефтепродукты и т. д.).

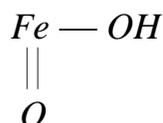
Во всех перечисленных случаях образуются химические продукты взаимодействия, которые чаще всего остаются на металлической поверхности.

Коррозия металлов чаще всего сводится к их окислению и превращению в оксиды.

Например: коррозия железа может происходить по схеме:



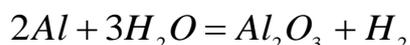
или



ржавчина

Ржавеет только железо. При 250-300°C появляется на поверхности железа видимая пленка, при 600°C и выше поверхность металла покрывается слоем окалина, состоящей из окислов железа различной степени окисления FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . Окалина не защищает металл от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые не могут препятствовать проникновению кислорода к металлу. При нагревании выше 800°C скорость окисления его очень возрастает. Образующаяся пленка препятствует диффузии окислителя к чистому металлу и тем самым замедляет, а иногда и прекращает дальнейшую коррозию металла.

Алюминий в сухом воздухе быстро покрывается тонкой, но плотной пленкой оксида, после чего окисление практически прекращается



Продукты реакции образуются именно на тех участках металлической поверхности, которые вступили в реакцию.

Образующиеся на металле оксидные пленки часто препятствуют дальнейшему окислению. В этом случае образуется так называемая защитная пленка, которая препятствует проникновению к металлу, как газов, так и жидкостей.

Для того чтобы обладать защитными свойствами, пленка должна быть сплошной. Это возможно, если объем оксида металла больше объема самого металла, пошедшего на образование этого оксида, т. е. если

$\frac{V \text{ оксида}}{V \text{ металла}} > 1$. Для щелочных и щелочноземельных металлов это условие не соблюдается. У них $\frac{V \text{ оксида}}{V \text{ металла}} < 1$, такие пленки защитными не являются и щелочные металлы, ввиду своей химической активности принадлежат к числу коррозионно-нестойких.

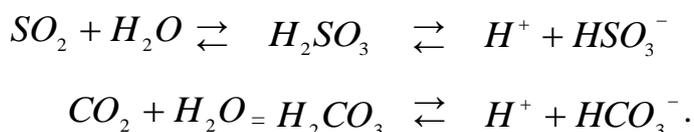
На алюминии и хrome образуются защитные пленки, благодаря чему металлы в атмосферных условиях коррозионно-стойки, несмотря на их химическую активность.

Если металлы, покрытые оксидной пленкой корродируют, это означает, что имеет место диффузия атомов кислорода сквозь пленку к металлу и атомов металла в обратном направлении. Диффузия металлов и кислорода в слое твердого защитного оксида может осуществляться по одному из двух возможных механизмов: а) движение ионов в междоузельном пространстве кристаллической решетки; б) движение ионов по пустым узлам решетки.

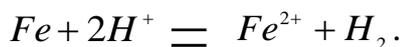
Эти механизмы имеют место при расходе защитных пленок: первый – при образовании пленок ZnO , CdO , BeO , Al_2O_3 и других, второй – при образовании пленок с пустыми катионными и анионными узлами в кристаллической решетке. (Cu_2O , FeO , NiO , CoO).

Диффузия катионов в защитной пленке сопровождается одновременным перемещением в том же направлении эквивалентного числа электронов в междоузлиях при первом механизме и по «электронным дефектам» (катионы с более высокой валентностью) при втором механизме. При повышенных температурах окисление металлов в воздухе происходит более интенсивно, так как диффузия через слой оксида протекает с большей скоростью.

Основные коррозионные агенты – оксид серы (SO_2) оксиды азота, углерода, галогены, сероводород, реагируя с парами воды, создают кислую среду:



Катионы H^+ превращают атомы поверхностного слоя в растворимые катионы



Агрессивные действия оксидов сильнее даже, чем кислород.

Когда металл соприкасается с газами, то на его поверхности образуются, различные соединения: соли угольной кислоты, сернистые соединения, хлориды и др. Например:



Чистые металлы практически почти не подвергаются коррозии.

Электрохимическая коррозия металлов

Она возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. Коррозионное разрушение связано с возникновением разности потенциалов и переходом электронов от одного металла к другому или от атомов к ионам.

В этом случае процесс коррозии является анодным растворением металла под влиянием катодного восстановления окислителя. Наиболее распространенными окислителями в коррозионном процессе служат ионы водорода и молекулы кислорода.

Т. о. электрохимическая коррозия – это разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока.

В атмосферных условиях роль электролита играет водная пленка на поверхности металла, в которой часто растворены электропроводящие примеси. Electroдами являются сам металл и содержащиеся в нем примеси.

Механизм электрохимической коррозии связан с образованием гальванической пары при контакте двух металлов различной активности, контакте металла и сплавов во влажной атмосфере и водных растворах.

Рассмотрим в качестве примера коррозию железа в контакте с медью в растворе соляной кислоты.

При таком контакте возникает гальванический элемент

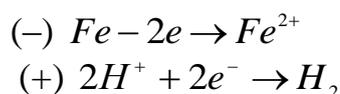


В гальваническом элементе отрицательный полюс (анод) – электрод с меньшей величиной электродного потенциала (ε_1^0), положительный полюс (катод) – электрод со сравнительно более высокой алгебраической величиной потенциала (ε_2^0).

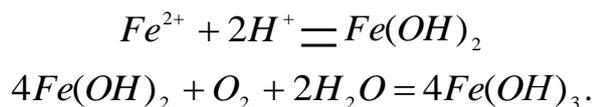
Поток электронов при работе гальванического элемента направлен от отрицательного электрода (более активного металла) к положительному.

Следовательно, при контакте двух металлов окислению подвергается более активный металл, обладающий меньшим значением потенциала.

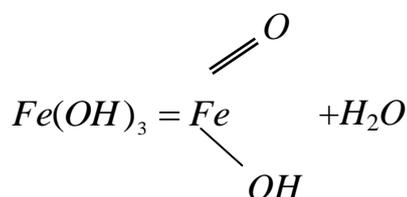
В нашем примере более активным является железо, которое посылает электроны атомам меди и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , ионы водорода H^+ разряжаются (восстанавливаются) на меди;



Ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+}



Последний частично отщепляет воду



и примерно отвечает составу бурой ржавчины.

Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металла, катодами – загрязнения, примеси и вообще участки металла, имеющие положительный потенциал. На катодах выделяется водород, аноды растворяются. Вместо разряда ионов водорода на катоде может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:



Это так называемая кислородная деполяризация катода.

Какой процесс будет протекать – это зависит от условий: в кислой среде обычно выделяется водород, в нейтральной проходит кислородная деполяризация катода (при коррозии стали, железа) и водород не выделяется.

Рассмотрим схему коррозии железа, покрытого цинком во влажном воздухе при нарушении целостности покрытия.

В образовавшемся микрогальваническом элементе цинк будет являться анодом, а железо – катодом. Поэтому при наличии повреждений в цинковом слое он сам будет подвергаться разрушению, а железо сохраняется.

Если условия эксплуатации предполагают механические воздействия, смену жидкой и газообразной фазы, резкие температурные колебания, то железные изделия лучше защищают цинком.

Т. о. при электрохимической коррозии (как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования микрогальванических элементов на поверхности одного материала) поток электронов будет направлен от более активного к менее активному металлу (проводнику) и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. Сильно возрастает коррозия с ростом температуры.

Подземная коррозия

Под землей коррозия может развиваться или под влиянием веществ, растворенных в почве (почвенная коррозия) или под действием блуждающих токов. Разрушению подвергаются подземные газо-, водо- и нефтетрубопроводы, металлические конструкции. Металл в этих условиях соприкасается с влагой грунта, содержащей растворенный воздух. В зависимости от состава грунтовых вод, а также от структур и минералогического состава грунта, скорость почвенной коррозии может быть различной.

Коррозия блуждающими токами

Электрические токи в земле, ответвляющиеся от рельсов трамвая, метро, троллейбусов, электрифицированных железных дорог, работающих на постоянном токе, сварных агрегатов, называются блуждающими. Та часть металлического подземного сооружения, из которого постоянный ток выходит в землю, является анодом. При прохождении тока во влажной земле происходит электролиз, и на аноде выделяется кислород, который окисляет и разъедает металл.

Участок подземного металлического сооружения, куда приходят блуждающие токи называется катодной зоной. В ней потенциал металлического сооружения относительно земли отрицателен, и сооружение не подвергается электрокоррозии. Разрушающему действию электрокоррозии подвергается анодная зона, то есть тот участок металлической конструкции, откуда выходит попавший в нее электрический ток. Переменный ток вызывает значительно меньшую коррозию, чем постоянный.

Основными средствами борьбы с коррозией блуждающими токами являются электрические методы защиты: катодная защита и защита протекторами.

Методы защиты от коррозии

Коррозия металлов наносит большой ущерб народному хозяйству. В виду больших потерь металла, происходящих в результате коррозии металлических изделий, принимаются различные методы для ослабления и устранения коррозии.

Антикоррозионное легирование металла

Для защиты металлов от наиболее распространенного и вредного вида химической коррозии – газовой коррозии – используют жаростойкое легирование, т. е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость.

Поверхностное легирование заключается в нанесении на защищаемую поверхность тонкого слоя металла из газообразной фазы вакуумным или

плазменным напылением с последующей термообработкой. Примером является алитирование (*Al*), хромирование (*Cr*), силицирование (*Si*), металлов. При этом для образования защитных пленок применяют пассивные (*Cu, Ag, An*) или стойкие к коррозии из-за образования на их поверхности плотной пленки оксида (*Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni*).

Плакирование – это нанесение поверхностного слоя в процессе совместного проката листов защищаемого (сталь, дюралюминий) и защищающего (нержавсталь, алюминий) металла. Толстый лист защищаемого металла помещают между двумя такими листами защищаемого металла и подвергают совместной прокатке при соответствующих условиях. При этом все три листа свертываются между собой и полученный трехслойный лист доводят до нужной толщины последующей прокаткой. Методом плакирования алюминия высшей чистоты защищают алюминиевые сплавы от коррозии; чистый алюминий более коррозионно устойчив, чем большинство алюминиевых сплавов. Нанесение металлических покрытий производится также методом окунания, когда изделие погружают в расплав металла, температура которого должна быть значительно ниже температуры плавления самого изделия. Так получают оцинкованное и луженое (покрытое оловом) железо.

Оксидирование металлов заключается в создании на поверхности плотных пленок их оксидов, что осуществляется либо химическим, либо электрохимическим путем. В первом случае очищенную от продуктов коррозии и обезжиренную деталь погружают на определенное время в раствор окислителей, который вызывает пассивацию металла. Например, воронение стали, для чего стальной предмет можно выдержать до 90 мин в смешанном растворе $NaNO_3$, (50 г/л), $NaNO_2$ (200 г/л) и $NaOH$ (800 г/л) при 140°C.

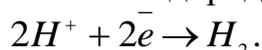
Во втором случае обрабатываемый металл помещают в окислительный раствор и для интенсификации его окисления подключают к положительному полюсу источника постоянного тока, делая его анодом. Так получают оксидированный (анодированный) алюминий.

Неметаллические (неорганические) покрытия **Фосфатирование железа и стали**

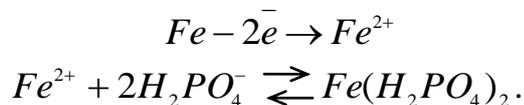
Фосфатирование железа и стали применяются для защиты от атмосферной коррозии. Детали из железа и стали обрабатываются раствором Мажеф, т. е. смесью дигидрофосфатов $Mn(H_2PO_4)_2$ и $Fe(H_2PO_4)_2$ при $t \approx 96^\circ C$. На деталях образуется мелкокристаллическое покрытие из нерастворимых в воде фосфатов железа и марганца $Fe_3(PO_4)_2$ и $Mn_3(PO_4)_2$, содержащих связанную воду.

Фосфатные пленки пористые и их назначение – увеличение адгезии (прилипания) к поверхности металла слоев смазки, краски или лака. На

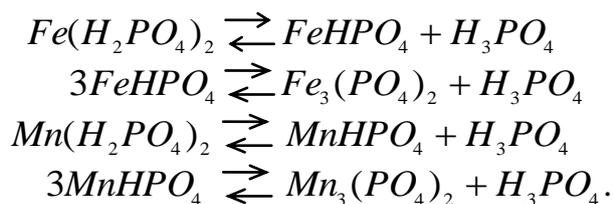
катодных участках фосфатируемой поверхности (участки, покрытые оксидной пленкой) разряжаются ионы водорода



Одновременно на анодных участках той же поверхности происходит растворение железа



В растворе, вблизи фосфатируемой поверхности, устанавливаются химические равновесия:



Фосфаты $Fe_3(PO_4)_2$ и $Mn_3(PO_4)_2$ находятся только в коллоидном состоянии и образуют коллоидный раствор с положительно заряженными коллоидными частицами. Это различие в знаке зарядов обуславливает притяжение к поверхности фосфатируемого железа коллоидных частиц, расположенных в непосредственной близости от нее, и осаждение их на поверхности металла. Тонкий пористый слой фосфатов железа уплотняется. Фосфат железа является хорошим грунтом для масляных красок.

Для защитного покрытия металлов используются разнообразные органические материалы: смазочные масла, лаки (растворы полимеров в летучих растворителях), краски.

Металлические покрытия

По характеру защитного действия против коррозии различают анодные и катодные покрытия. К анодным относятся такие покрытия, в которых покрываемый металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом, чем защищенный, т. е. стоит выше него в ряду напряжений, например, оцинкованное железо.

К катодным, относятся покрытия с противоположным соотношением в свойствах металлов, например, железо луженое или покрытое медью.

Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими двумя видами покрытий не возникает. При нарушении целостности покрытия создаются совершенно различные условия, которые рассматривались выше.

В промышленности часто используют так называемую протекторную защиту, пригодную в тех случаях, когда защищаемая конструкция (корпус судна, подземный трубопровод) находится в среде электролита (морская,

почвенная вода). Для осуществления протекторной защиты используют специальный анод – протектор (например, старые железные детали, магниевые сплавы и т. д.) с более электроотрицательным потенциалом, чем потенциал защищаемой конструкции.

Растворение металла за счет ионизации и передачи электронов более положительным участкам гальванической пары подсказывает и метод борьбы с коррозией. Если повышать количество электронов на металле, придавая ему отрицательный заряд, то этот заряд, оттягивая ионы металла из раствора, тем самым задерживает коррозию.

Чтобы защитить металл, например, от почвенной коррозии, надо соединить защищаемый металл проводником с другим металлом, более электроотрицательным, например, соединить железную конструкцию с куском цинка, более отрицательного металла, чем железо. Тогда цинк будет растворяться и, посылая электроны на железо, задержит коррозию железа. Этот метод получил название протекторного метода.

Снижение коррозионной активности среды

Кислотную коррозию можно значительно ослабить, если в коррозионную среду ввести ингибиторы (замедлители). К числу ингибиторов относятся вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений (альдегидам, гетероциклическим соединениям белкам и др.).

Введением ингибитора в кислоту, теряется агрессивность по отношению к металлу. Происходит это вследствие того, что ингибиторы адсорбируются на поверхности металла, образуя тонкие пленки. При этом они выводят из строя коррозионные микропары, препятствуя катодному или анодному процессу или обоим вместе. Например, сульфат цинка является катодным ингибитором и подавляет процессы на катодных участках поверхности стали (выделение водорода), а фосфат натрия является анодным ингибитором коррозии и подавляет процесс на анодных участках поверхности стали (переход железа в ионное состояние). Чаще всего из неорганических соединений в качестве ингибиторов коррозии металлов в водных средах применяются хроматы и нитриты, играющие роль пассиваторов. Железо не подвергается коррозии в воде, содержащей хроматы или нитриты, за счет образования на его поверхности невидимой пассивирующей пленки. Главными компонентами этой пленки являются Fe_3O_4 или Fe_2O_3 .

Диффузионные покрытия. Покрытия, наносимые распылением

Кроме гальванических покрытий металлические покрытия могут наноситься на металлические детали следующими методами:

1. Нанесение покрытия погружением в расплавленный металл (например, оловянные, цинковые или свинцовые покрытия на стальных деталях).

2. Нанесение покрытия нагреванием в порошке металла. Для этого порошок металла покрытия смешивается обычно с его оксидом для предупреждения спекания частиц металла друг с другом (например, цинк или алюминий на мелкие детали из стали).

3. Нанесение покрытия с использованием паров различных соединений металлов. Хромирование стали, например, в парах хлорида хрома $CrCl_2$, приводит к образованию на поверхности стали железо-хромового сплава.

4. Нанесение покрытий распылением. Для нанесения покрытия применяют катодное распыление в вакууме ($\sim 0,1$ мм, рт. ст.) при напряжении около 2000 в постоянного тока. Распыление расплавленного металла с помощью специального аппарата (пистолета), направляющего струю мельчайших капелек расплавленного металла на покрываемую поверхность. Покрытие пористое, поэтому является хорошим грунтом для нанесения лака или краски, проникающих в поры покрытия. Обычно распылением наносится цинк и алюминий.

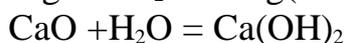
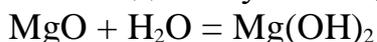
Лекция 7 **Магний, кальций**

К металлам главной подгруппы II группы относятся: бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra), из которых кальций, стронций и барий имеют близкие свойства и объединяются под названием щелочноземельных металлов, так как оксиды их, именовавшиеся раньше щелочными землями, обладают сильно основными свойствами и при взаимодействии с водой образуют сильные основания.

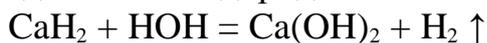
Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном уровне по два электрона (s^2) с противоположными спинами. При затрате необходимой энергии один из электронов s -состояния переходит в p -состояние, т.е. оба электрона становятся неспаренными. Поэтому в соединениях магний и кальций проявляют степень окисления +2. Они являются сильными восстановителями.

Из элементов этой подгруппы только Mg и Ca относятся к распространенным элементам. Содержание в земной коре кальция составляет 3,6, магния - 2,1 масс %; остальных элементов значительно меньше. Все элементы этой подгруппы в природе встречаются только в виде соединений.

С кислородом все элементы главной подгруппы образуют оксиды общей формулы RO . Окись бериллия является амфотерным оксидом, остальные обладают основными свойствами с усилением их от MgO к BaO . Оксиды магния и кальция взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды:



С водородом эти элементы образуют гидриды состава RH_2 , которые разлагаются водой с выделением водорода:



Для практического применения, в частности, в строительном деле, наибольший интерес представляют соединения магния и кальция, поэтому эти элементы и их соединения рассмотрим более подробно.

Магний и его соединения

Нахождение в природе. К наиболее распространенным минералам, в состав которых входит магний, относятся некоторые силикаты, например тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$

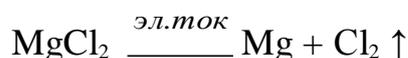
Одним из важнейших природных соединений магния является магнезит; по химическому составу это карбонат магния MgCO_3 .

Двойной карбонат кальция и магния $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ в виде доломита более широко распространен в природе, чем магнезит, и встречается в форме месторождений, образующих иногда целые горы и горные хребты. Мощные залежи карналлита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) находятся в районе Соликамска, в Белоруссии и в Западной Украине. При переработке карналлита хлориды калия и магния разделяются. Первый используется в качестве минерального удобрения, а второй служит для получения металлического магния. Хлорид магния встречается в природе в составе минерала бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а сульфаты магния – в виде минералов кизерита $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, лангбейнита $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

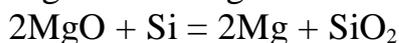
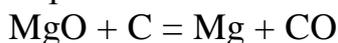
Соли магния содержатся в морской воде и в воде соляных озер.

Металлический магний.

Основной метод получения металлического магния – восстановление его электролизом расплава MgCl_2 :



В промышленности используют также термические способы производства магния. В таких случаях восстановление окиси магния осуществляется углем или кремнием:



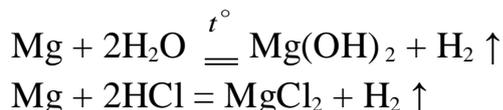
Магний представляет собой очень легкий серебристо-белый блестящий металл, тускнеющий на воздухе из-за образования тонкой оксидной пленки на поверхности. Плотность его $1,738 \text{ г/см}^3$ (при 20°C), т.е. меньше, чем у алюминия (2,7). Он относится к числу металлов с невысокой температурой плавления (650°C).

Большая химическая активность магния позволяет использовать его в качестве восстановителя для получения таких трудно восстанавливаемых металлов, как ванадий, хром, бериллий, титан, цирконий. Небольшая присадка магния к чугунам способствует получению металла с глобулярной (сферической) формой частиц графита, что улучшает механические свойства чугуна.

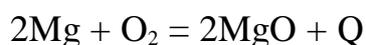
Магний со многими металлами образует сплавы. Широко применяются сплавы, объединяемые общим названием «электрон», содержащие обычно

добавки алюминия и небольших количеств цинка, марганца или других металлов и обладающие хорошим сочетанием механических свойств. Плотность этих сплавов $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$. Области применения магниевых сплавов определяются прежде всего их малой плотностью. Они используются в авиастроении, ракетной технике, автостроении, приборостроении и т.д.

Магний и его сплавы устойчивы к действию щелочей. При кипячении с водой магний медленно реагирует, вытесняя водород, разбавленные кислоты интенсивно растворяют магний:



Расплавленный магний, магниевая лента или порошок, подожженные на воздухе, сгорают ослепительным пламенем с образованием MgO:

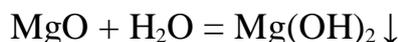


Соединения магния.

В природе окись магния в небольших количествах встречаются в виде минерала периклаза. В промышленности получается обычно термическим разложением карбоната:



В технике MgO часто называют жженой магнезией. Окись магния в непрокаленной форме представляет собой белый порошок, практически не растворимый в воде, но взаимодействующий с ней с образованием гидроокиси:

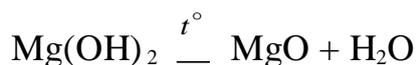


Сильно прокаленная окись магния обладает высокой твердостью, огнеупорностью, не взаимодействует с водой и кислотами. Летучесть ее до 1800-2000°C ничтожно мала. На этом основано применение обожженных магнезита и доломита как огнеупорных материалов в металлургических и нагревательных печах.

Гидроокись магния в виде студенистого объемистого осадка белого цвета выпадает при действии щелочей на растворы солей магния:



Гидроокись магния хорошо растворима в кислотах, не растворима в щелочах. При нагревании гидроокись магния разлагается на водяные пары и окись магния в виде очень легкого пористого порошка:



При среднетемпературном обжиге (не выше 650-700°C) природного магнезита образуется активная форма жженой магнезии, называемая каустическим магнезитом. Каустический магнезит содержит 83-88% MgO и практически неизбежные (но нежелательные) примеси (CaO – 0,5-3%, SiO₂=1-3%).

Каустический магнезит служит сырьем для производства магнезального вяжущего и огнеупорных материалов. Магнезиальные вяжущие получают замешиванием технической окиси магния с растворами хлорида или сульфата магния. На основе магнезального вяжущего с добавкой опилок изготовляют ксилолит. Спрессованные в плиты древесные стружки, сцементированные магнезиальным вяжущим, применяют в строительстве под названием фибролита.

Обжиг доломита приводит к получению смеси оксидов магния и кальция, именуемой каустическим доломитом. Этот материал служит сырьем для изготовления огнеупорного доломитового кирпича, используемого в самых различных отраслях промышленности: нагревательные печи металлургических цехов, топки котлов, футеровка некоторых химических аппаратов.

К числу важнейших солей магния следует отнести $MgCl_2$ и $MgSO_4$, образующие кристаллогидраты с различным числом молекул воды. В растворах $MgCl_2$ подвергается гидролизу, образуя гидроксохлорид магния:



Образование HCl при гидролизе объясняет коррозионную активность растворов $MgCl_2$

Сульфат магния тоже применяется для приготовления магнезального вяжущего, а также в текстильной промышленности (протрава для крашения), в производстве бумаги и т.д. При отсутствии других исходных материалов природный сульфат магния может быть использован для производства серной кислоты, так как при термическом разложении он выделяет SO_2 .

Магниевоугольной кислоты – карбонат и гидрокарбонат магния. Карбонат магния $MgCO_3$ почти не растворим в воде. При насыщении двуокисью углерода взвеси $MgCO_3$ в воде образуется растворимый гидрокарбонат $Mg(HCO_3)_2$:



Этот процесс происходит в природных условиях и является одной из причин содержания ионов магния в природных водах. В органической химии большое значение имеют магниорганические соединения.

Кальций и его соединения

Важнейшие природные соединения кальция.

В горных породах кальций встречается преимущественно в виде нерастворимых соединений: алюмосиликата кальция – анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, карбоната кальция $CaCO_3$ (входящего в состав известняка, мела, мрамора), доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, фторида кальция CaF_2 – минерала флюорита (плавикового шпата), фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ в виде фосфорита и апатита, содержащего в своем составе также CaF_2 и $CaCl_2$. Только сульфат кальция, встречающийся в виде минералов гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и ангидрита $CaSO_4$, обладает несколько более значительной растворимостью. Кальций в виде различных соединений входит в состав многих горных пород

осадочного или метаморфического происхождения; доломитизированных известняков, песчаников, сланцев. Известняки представляют собой осадочные горные породы, основной составной частью которых является минерал кальцит CaCO_3 . Соединения кальция содержатся в воде океанов, морей, озер и рек, а также в грунтовых водах. Соединения его входят в состав растительных и животных организмов.

Известняки используются в настоящее время в различных производствах. Они служат широко доступным исходным материалом для введения кальция в те или другие продукты. Наиболее крупными потребителями их являются производства портландцемента, извести, стекла, соды.

Значительные количества известняков расходуются также в доменном производстве, где они применяются в качестве флюсов.

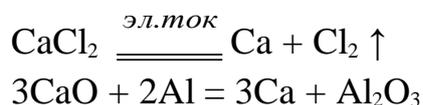
Почти чистым карбонатом кальция является осадочная горная порода – мел. Содержание CaCO_3 в меле нередко достигает 99%. Мел используется как пигмент в малярном деле, как наполнитель при производстве бумаги, резины, пластических масс, а также заменяет известняк при получении извести, цемента, силикатного кирпича, стекла и т.д.

В результате перекристаллизации карбонатных горных пород при очень высоких температурах и давлениях произошло образование мрамора, представляющего собой уплотнение зерна кальцита или доломита или смеси двух этих минералов.

В качестве примесей присутствуют и другие минералы, содержащиеся в исходных карбонатных породах. Белый мрамор, сравнительно мало распространенный, состоит большей частью почти полностью из CaCO_3 . Окрашенные месторождения мрамора обычно содержат различные примеси.

Мрамор используется для скульптурных работ, как строительный и отделочный материал, а в электротехнике как изоляционный для изготовления щитов, панелей. Мрамор хорошо полируется, обладает высокой механической и диэлектрической прочностью.

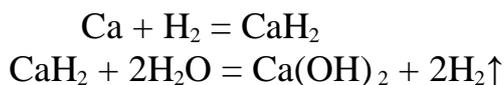
Металлический кальций. В свободном состоянии кальций представляет собой серебристо-белый металл с температурой плавления 850°C . Его получают электролизом расплавленного хлористого кальция или восстановлением из CaO методами металлотермии в вакууме:



Металлический кальций находит применение в качестве восстановителя при получении некоторых металлов (тория, циркония, ванадия и др.) из их соединений. В небольшом количестве он используется также в составе сплавов. На воздухе кальций при обычной температуре окисляется, покрываясь оксидной пленкой:



Кальций реагирует с водородом, образуя гидрид CaH_2 – сравнительно стойкое соединение, вступающее во взаимодействие с водой с выделением водорода:



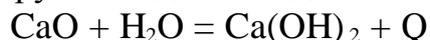
Соединения кальция.

Оксид кальция получают из карбоната кальция CaCO_3 при его термическом разложении:



Химически чистая оксид кальция представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 2600°C и плотностью $3,4 \text{ г/см}^3$.

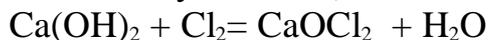
Она жадно реагирует с водой с выделением теплоты:



Технический продукт, получаемый обжигом известняков, состоит в основном из оксида кальция и называется негашеной известью. В результате взаимодействия ее с водой (гашения) образуется гашеная известь, основную массу которой составляет Ca(OH)_2 . При нагревании Ca(OH)_2 разлагается на CaO и водяные пары:



Фторид кальция CaF_2 в природе встречается в виде плавикового шпата. Используется для получения HF и различных фторидов. Хлорид кальция CaCl_2 – белая, чрезвычайно гигроскопическая масса, расплывающаяся на воздухе. Растворение безводного CaCl_2 в воде сопровождается разогреванием. Хлорид кальция применяют в качестве добавки, регулирующей процесс твердения цемента. Нитрат кальция $\text{Ca(NO}_3)_2$ под названием кальциевой или норвежской селитры используется как азотное удобрение. Хлорная известь $\text{CaOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ применяется как дезинфицирующее средство и для обезвреживания (дегазации) некоторых отравляющих веществ. Продукт этот называется так по способу получения его действием хлора на гашеную известь, что отвечает уравнению:



Сульфат кальция при обычных температурах выпадает из водных растворов в форме дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При умеренном нагреве (преимущественно в области температур от 107 до 180°C) двухводная соль переходит в полуводный гипс. При более высоких температурах происходит дальнейшее обезвоживание, причем в зависимости от температурных условий образуется две формы безводного сульфата. При нагревании не выше 400°C образуется CaSO_4 в растворимой форме, а выше 400°C происходит превращение растворимой формы в нерастворимую.

Полуводный гипс и растворимая форма безводного CaSO_4 способны вновь присоединять воду, образуя в определенных условиях $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде твердого камневидного тела:



На этом основано применение полуводного гипса и ангидрита в качестве вяжущих строительных материалов, а также использование полуводного гипса в медицине (гипсовые повязки).

При высокой температуре (около 960°C и выше) наблюдается разложение сульфата:



В странах, не обладающих запасами самородной серы или железного колчедана, этим процессом пользуются для получения серной кислоты.

Карбонат и гидрокарбонат кальция.

Карбонат кальция практически нерастворим в воде и обладает сравнительно высокой термической устойчивостью, а гидрокарбонат в обычных условиях существует только в водных растворах и обладает малой термической устойчивостью.

Образование гидрокарбоната кальция в природных условиях имеет место, когда породы, содержащие CaCO_3 , подвергаются воздействию воды и растворенной в ней CO_2 :



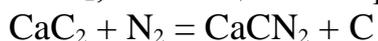
Карбид кальция. Весьма важным техническим продуктом является карбид кальция CaC_2 . Его получают из извести и угля в мощных электрических печах при 1900-1950°C на основе реакции:



Карбид кальция служит исходным веществом для получения ацетилена по реакции:



Карбид кальция в больших количествах расходуется на получение ацетилена, который применяется для резки и сварки металлов и в качестве исходного материала для промышленного органического синтеза. Карбид кальция в больших количествах применяется также для производства цианамиды кальция CaCN_2 , являющегося хорошим азотным удобрением:



Лекция 8

Жесткость природных вод

Жесткость природных вод определяется содержанием в них ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые придают им специфические свойства. Эти ионы появляются в природных водах в результате взаимодействия с известняками (или доломитами) или в результате растворения гипса. Природные воды обычно содержат в растворенном состоянии двуокись углерода. При достаточном содержании ее они могут растворять известняк, превращая карбонат кальция в гидрокарбонат:



В санитарно-гигиеническом отношении эти ионы не представляют опасности, но значительное их содержание в воде приводит к перерасходу

воде это соотношение обратное, причем и общая жесткость в ней значительно выше (в среднем Ca^{2+} 22,5, Mg^{2+} 108 ммоль экв/л).

По отношению к процессам умягчения воды различают жесткость карбонатную и некарбонатную. Та часть ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в воде гидрокарбонатным ионам HCO_3^- , может быть легче удалена из воды, чем остальная часть. Эта часть жесткости называется карбонатной, а остальная – некарбонатной жесткостью.

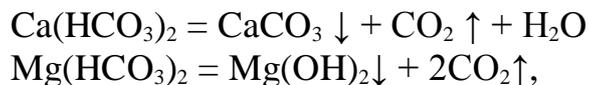
При нагревании воды гидрокарбонат кальция осаждается в виде CaCO_3 , а магний – в виде основного карбоната или гидроокиси магния (при $\text{pH} > 10,3$).

Таким образом, при кипячении воды жесткость, вызванная присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, устраняется и поэтому называется временной (или устранимой).

Умягчение воды. Существуют разные способы умягчения воды. Их можно разделить на методы осаждения и методы ионного обмена.

При использовании методов осаждения карбонатная жесткость может быть удалена с меньшими расходами, чем некарбонатная.

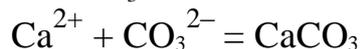
Карбонатную жесткость в этом случае устраняют термическим или реагентными методами. Термический метод основан на том, что при кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



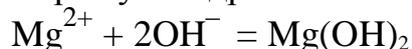
При реагентных методах удаление ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} достигается тоже в результате перевода их в малорастворимые соединения, но не нагреванием, а действием соответствующих химических реагентов. При этом кальций удаляется большей частью в форме CaCO_3 , а магний – в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Для устранения карбонатной жесткости наиболее простым реагентным методом является метод известкования воды, т.е. обработки воды гидроокисью кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Она образует в растворе ионы Ca^{2+} и OH^- . Последние связывают водородные ионы и вызывают этим смещение вправо равновесия в реакции



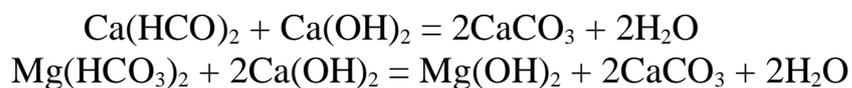
что приводит к образованию ионов CO_3^{2-} и связыванию ими ионов Ca^{2+} в малорастворимый CaCO_3



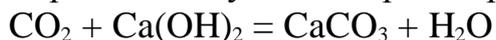
Вместе с тем введение в раствор ионов OH^- вызывает связывание ионов Mg^{2+} в малорастворимую гидроокись магния:



В молекулярной форме процесс образования осадка можно записать так:

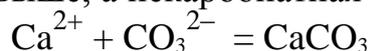


При этом также происходит удаление растворенной CO_2 :

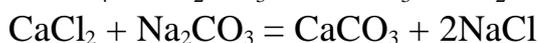
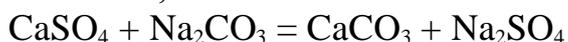


Известкование применяется только для воды с большой карбонатной жесткостью. Так как при известковании в воду вводятся ионы Ca^{2+} , то применение избытка извести привело бы к повышению жесткости воды. Поэтому количество вводимой извести должно соответствовать результатам анализа данной воды.

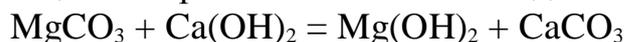
Для одновременного удаления карбонатной и некарбонатной жесткости в случаях, когда не требуется глубокое умягчение, применяется содово-известковый метод. Карбонатная жесткость устраняется при этом известью, как описано выше, а некарбонатная – содой Na_2CO_3 :



В молекулярной форме реакции, приводящие к устранению некарбонатной жесткости, можно записать так:

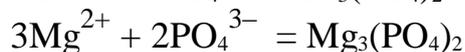
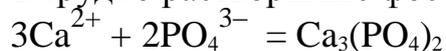


Образующийся карбонат магния взаимодействует с известью:



Еще лучше результаты дает сочетание содово-известкового метода с термическим. Его применяют для умягчения воды, идущей на питание котлов низкого (до 15 атм) давления.

Иногда воду умягчают дополнительно с помощью фосфата натрия Na_3PO_4 (фосфатным методом). Остатки ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в воде связываются при этом в трудно растворимые фосфаты:



Методы ионного обмена. Рассмотренные методы все-таки не дают той степени умягчения, которая требуется для некоторых областей применения воды; кроме того, они громоздки и связаны со значительными расходами реагентов. В последние годы широкое распространение получили методы ионного обмена. Твердые материалы, способные к ионному обмену с окружающей средой, получили название ионитов. Сюда относятся различные вещества: неорганические и органические, природные или синтетические. Одним из простейших ионообменных материалов является сульфуголь, получаемый обработкой бурых углей концентрированной серой кислотой при нагревании. В настоящее время наибольшее значение приобрели различные ионообменные смолы, вырабатываемые на основе синтетических полимеров. В зависимости от того, какие ионы в этих смолах обмениваются – катионы или анионы, – различают катиониты и аниониты. Иониты представляют собой твердые электролиты, у которых один поливалентный ион является нерастворимым, а ионы противоположного знака способны к обмену на ионы, находящиеся в окружающем растворе.

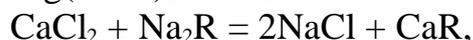
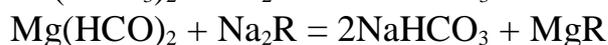
Функциональными группами у катионитов являются – SO_3H , – COOH , – OH . Водород, входящий в состав этих групп, способен обмениваться на

ионы, содержащиеся в воде, т.е. катиониты обладают кислотными свойствами.

Функциональными группами анионитов являются аминогруппы = NH (вторичные) и ≡ N (третичные), четвертичные аммонийные основания – NR₃ или пиридиновые основания.

Методы ионного обмена применяются как для умягчения воды, так и для полного ее обессоливания. По виду обмениваемых ионов катиониты подразделяются на Na – катиониты (используемые для умягчения воды) и H-катиониты (используемые при ее обессоливании).

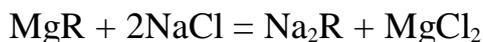
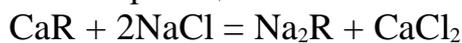
Сущность Na-катионирования, применяемого для воды с небольшой карбонатной жесткостью, состоит в том, что при пропускании воды через колонку, заполненную Na-катионитом (зерна 0,2– 0,3 мм) происходят обменные реакции:



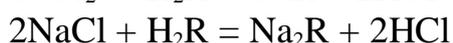
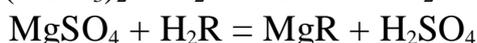
где R-практически нерастворимый поливалентный анион ионита.

Для регенерации обработанного Na-катионита через фильтр пропускают 5-10% раствор NaCl.

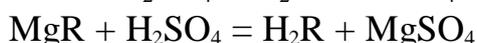
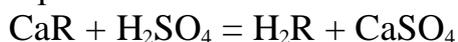
При этом протекают реакции:



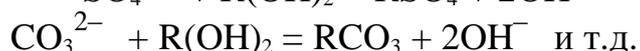
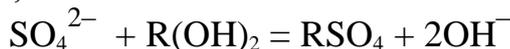
Сущность H-катионирования состоит в реакции обмена иона H⁺ катионита на ионы Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ в воде:



H-катионирование применимо для воды с небольшой некарбонатной жесткостью (до 1 миллимоль экв/л). Регенерация H-катионитов осуществляется раствором кислоты:

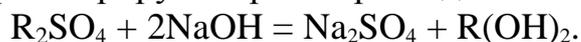


Аниониты способны к обмену ионов только в кислой среде. С помощью анионитов осуществляется обмен всех кислотных анионов, содержащихся в воде, на ионы OH⁻:



Пропуская воду последовательно через H-катионит и анионит, можно полностью удалить из нее содержащиеся в ней электролиты.

Анионит регенерируется раствором едкого натра:



Для умягчения воды применяются также методы, основанные на физических явлениях. К ним относятся метод электродиализа, магнитно-ионизационный метод, магнитная обработка, ультразвуковая обработка.

Метод электродиализа основан на явлении направленного движения ионов электролита к электродам, подключенным к сети постоянного тока. Таким образом, ионы металлов, обуславливающие жесткость воды, задерживаются у электродов и отделяются от воды, выходящей из аппарата водоочистки.

Магнитно-ионизационный метод, так же как и метод электродиализа, использует явление направленного движения ионов, но уже под действием магнитного поля. Для увеличения в воде количества ионов ее предварительно облучают ионизирующим излучением.

Магнитная обработка воды заключается в пропускании воды через систему магнитных полей противоположной направленности. В результате этого происходит уменьшение степени гидратации растворенных веществ и их объединение в более крупные частицы, которые выпадают в осадок.

Ультразвуковая обработка воды так же, как и магнитная, приводит к образованию более крупных частиц растворенных веществ с образованием осадка.

Воду специального технологического назначения подвергают также обработке, предусматривающей удаление соединений железа, марганца, кремния, растворенного воздуха, двуокси углерода, органических соединений.

Вода, используемая для питьевых нужд, подвергается очистке от взвесей (коагуляцией и осветлением) и обеззараживанию. Последнее достигается хлорированием с помощью жидкого хлора, хлорной извести или озонированием.

Лекция 9

Основы химии вяжущих веществ

Все вяжущие вещества делятся на 2 группы:

1. Неорганические – известь, гипс, растворимое стекло, различные цементы.

2. Органические - битум, дегти, клей, синтетические полимерные материалы.

1. **Неорганическими вяжущими строительными** материалами называются минеральные порошкообразные материалы, способные при смешивании с водой образовать пластично-вязкую массу, которая с течением времени затвердевает в камневидную массу.

Неорганические вяжущие вещества характеризуются следующими признаками:

1. гидрофильность

2. способность образовать с водой тестообразную, легко формируемую массу

3. способность самопроизвольно терять пластичность и приобретать механическую прочность, превращаясь в камневидное тело.

Смешение сухого порошкообразного вяжущего вещества с водой или растворами солей называется *процессом затворения водой*.

В строительстве (за исключением дорожного) неорганические вяжущие вещества применяются больше, чем органические.

Органические вяжущие вещества в отличие от неорганических гидрофобны и их превращают в рабочее состояние размягчением путем нагревания или растворением в органических растворителях.

Большое количество вяжущих веществ применяются в строительстве для изготовления бетона.

Бетонами называют искусственные каменные материалы, которые получают в результате затвердевания смесей, состоящих из вяжущего вещества, воды, мелкого заполнителя (песка), крупного заполнителя (щебня, гравия) и некоторых специальных добавок.

Сооружения из бетона с основой из железных балок или стержней называют *железобетоном*.

Смеси без крупного заполнителя называют строительными растворами.

Вяжущие вещества различают по следующим показателям:

1. *По скорости твердения:*

а) быстротвердеющие (штукатурный гипс, твердеющий в течение нескольких минут);

б) медленнотвердеющие (портландцемент, твердеющий в течение нескольких дней).

2. *По отношению к воде:*

а) воздушные вяжущие

К воздушным вяжущим относятся вяжущие вещества, которые после замешивания с водой твердеют на воздухе и продукты, твердения которых недостаточно устойчивы к воде.

К ним относятся: гашеная известь, строительный гипс, ангидритовый цемент, магнезиальный цемент, растворимое стекло.

б) гидравлические вяжущие

К гидравлическим вяжущим относятся вяжущие вещества, которые после замешивания с водой и начального затвердевания на воздухе могут в дальнейшем твердеть и под водой и продукты, твердения которых способны длительно сохранять свою прочность в воде.

К ним относятся портландский цемент, сульфатостойкий и шлакопортландцемент, а также глиноземистый цемент и гидравлическая известь.

Физико-химические свойства вяжущих веществ

Основными физико-химическими свойствами вяжущих веществ являются дисперсность, пластичность и способность к твердению.

Дисперсность вяжущих веществ.

Вяжущие вещества представляют собой дисперсные материалы. Например: в цементе 60-80% частиц имеют размеры от 1 до 40 мк.

В практике обычно требуется, чтобы на определенной стадии технологического процесса, реакция вяжущих веществ с водой протекала быстро и полностью. Важным условием, обеспечивающим гидравлическую активность вяжущего вещества, т.е. активность к воде является высокая степень дисперсности. С повышением дисперсности увеличивается поверхность вещества, и возрастает его активность к воде.

Пример значения высокой степени дисперсности:

Примерно 80 лет назад основоположник химии вяжущих веществ Дементьев провел опыт с цементом, полученным из одного и того же клинкера, но размолотого до разной степени дисперсности. Через 3 года прочность образцов на сжатие – грубомолотого – 175 кг/см², менее грубомолотого – 280 кг/см², тонкого помола – 420 кг/см². Степень дисперсности имеет и технико-экономическое значение. Если из тонны цемента марки «400» получают 3,75 м³ бетона, то из марки «500» получают 4,5 м³ той же прочности, т.е. на 20% больше.

С возрастанием степени дисперсности цемента сокращаются сроки, необходимые для получения бетона заданной прочности, следовательно, интенсифицируется производственный процесс при изготовлении бетонных и железобетонных изделий.

До последнего времени повышение тонкости помола в производстве вяжущих веществ достигалось удлинением срока пребывания материала в мельнице. Однако, при этом уменьшается производительность мельниц и увеличивается расход электроэнергии.

В последнее время для ускорения помола вяжущих веществ стали применять поверхностно-активные вещества-ПАВ. ПАВ предотвращают слипание частиц размалываемого материала и налипание их на стенки мельниц. На цементных заводах применяют – мылонафт, асидол, остатки синтетических жирных кислот.

Пластичность

Вяжущие вещества при смешивании с водой образуют однородную пастообразную смесь – вяжущее тесто. Вяжущее тесто обладает способностью под влиянием внешних механических воздействий деформироваться без нарушения сплошности и сохранять полученную форму. Такое свойство называется пластичностью теста. Пластичность теста, как и степень дисперсности, влияет на технику и экономику производства цементных бетонов, автоклавных материалов, строительных растворов, а

также на свойства готовых изделий. При хорошей пластичности ускоряются и удешевляются некоторые операции как: смешивание, укладка, формование и уплотнение.

В практике стремятся повышать пластичность бетонных и растворных смесей, чтобы их можно было легче перемешивать, укладывать и уплотнять. Для этого обычно увеличивают объем вяжущего теста в бетонной смеси. Но это связано с лишним расходом цемента. Если повысить пластичность увеличением воды, то уменьшается прочность бетона. Строители и технологи вынуждены добавлять больше воды, чтобы получить пластичную массу, чем это требуется по реакции. В таких случаях испаряется вода, остаются поры, и понижается прочность и долговечность изделий.

В последнее время для уменьшения воды затворения и уменьшения расхода цемента стали вводить поверхностно-активные пластификаторы.

Поверхностно-активные вещества благоприятно влияют также на отвердевшие бетоны и строительные растворы: морозостойкость и долговечность повышаются.

Добавки ПАВ не превышают 0,1-0,3 вес. % от вяжущего, что обходится дешево. Например, стоимость мылонафта применяемого на 1000 м³ бетона составляло до перестроечного времени 25 руб., а получаемая при этом выгода (экономия цемента, снижение трудовых затрат, увеличение долговечности бетонных конструкций) измеряются сотнями, а иногда тысячами рублей на 1000 м³ бетона.

Твердение вяжущих веществ

В процессе твердения различают 2 – периода – схватывание и твердение. Такое деление весьма условное.

Началу схватывания соответствует момент, когда вяжущее тесто, обладающее пластичностью, начинает загустевать и теряет пластичность.

Далее вяжущее тесто все больше загустевает и постепенно превращается в твердое тело, еще не обладающее практической прочностью. Это есть окончание схватывания.

В дальнейшем в результате ряда химических и физико-химических процессов происходит собственно твердение.

Существуют несколько теорий объясняющих механизм твердения вяжущих веществ.

Наиболее общепризнанной и распространенной считается теория А.А.Байкова (1923). По этой теории твердение вяжущих веществ проходит в 3-периода: подготовительный (или насыщения), коллоидация, кристаллизация.

1-период: Идут следующие процессы: частицы вяжущего вещества приходя в соприкосновение с водой, начинают растворяться с поверхности, образуя насыщенный раствор.

2-период: В дальнейшем вяжущее вещество взаимодействует уже не с чистой водой, а с насыщенным раствором. При этом образуется

пересыщенный раствор, из которого выделяются вещества в виде геля, вызывая загустевание массы. Происходит «схватывание» вяжущего теста, что соответствует периоду коллоидации.

3-период: Гели являются неустойчивыми образованиями, происходит постепенное обезвоживание и переход гели в кристаллические сростки. Во время этого третьего периода происходит твердение вяжущего теста в камневидное тело.

После разработки А.А.Байковым своей теории прошло много времени и все это время процессы твердения вяжущих веществ изучались различными учеными. Однако весьма сложный характер этих процессов пока не позволили устранить противоречия между результатами разных авторов.

Известь

Известь получают обжигом кальциево-магниевого карбонатных горных пород (известняков, мела, доломита). Главными примесями горных пород являются глинистые вещества, состоящие из кремнезема, глинозема и окислов железа, а также карбоната магния. Наличие в сырье этих примесей не дает права называть продукт обжига окисью кальция, его называют известью.

Обжиг ведется в печах различных систем. Температура разложения чистого карбоната кальция равна 880°C . Практически же обжиг ведут при температурах ($900-1200^{\circ}\text{C}$) в целях достижения большей скорости процесса. Целью обжига является их декарбонизация. При термической обработке карбонатов кальция и магния из них удаляется CO_2 и получается продукт обладающий вяжущими свойствами:



Имеющиеся в обжигаемом сырье глины участвуют также в реакции взаимодействия с CaO и MgO и существенно влияет на качество получаемой извести. В интервале температур $800-1200^{\circ}\text{C}$ могут образоваться: однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и двухкальциевый феррит $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Чем больше в продукте обжига будет указанных примесей, тем менее энергично и медленнее будет гаситься известь и тем менее пластичным будет известковое тесто. Поэтому для получения извести используются известняки с содержанием MgCO_3 и глинистых примесей не свыше 10%.

Свойством извести «гаситься» пользуются для превращения ее в дисперсное состояние. Процесс гашения:



Получаемый продукт называется гашенной известью, или «пушонкой»: известь как бы распушивается, разрыхляется (отсюда и название «пушонка»).

В строительной технике обычно используют смесь известкового теста с песком (1 часть извести + 3 части песка). Эта смесь называется известковым

раствором. Песок является жестким скелетом, который предотвращает усадку и трещиноватость теста при твердении, увеличивают прочность раствора, так как сцепление зерен извести с зёрнами песка более устойчивы, чем частиц извести между собой. Взаимодействие Ca(OH)_2 с SiO_2 идет очень медленно. При этом образуется гидросиликат кальция:

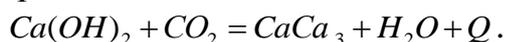


Этим объясняется высокая прочность старинных известково-песчаных растворов. Образование гидросиликатов кальция (песок – известь) можно резко ускорить, если смесь подвергнуть тепловлажной обработке в автоклавах.

В последнее время и негашеная известь (кипелка) стала применяться в качестве вяжущего вещества. При «употреблении молотой «кипелки»» схватывание, твердение и высыхание материала происходит быстрее. Саморазогревание материала ускоряет твердение, что особенно важно в холодное время и при зимних работах.

Твердение извести

Известковое тесто, обладающее пластичностью, затвердевает постепенно. Известь является медленно – твердеющим вяжущим. Процесс твердения идет следующим образом: испаряющаяся с поверхности известкового теста влага способствует выделению Ca(OH)_2 в кристаллическом состоянии как внутри так и на поверхности теста; находящаяся на поверхности Ca(OH)_2 поглощает из воздуха CO_2 и происходит очень медленное образование карбоната кальция CaCO_3 , называемой реакцией карбонизации.



CaCO_3 – соединение, почти нерастворимое в воде.

Меры безопасности

Ca(OH)_2 – является сильным основанием, поэтому необходимо соблюдать соответствующие меры безопасности при работе с ней.

1. Герметизация оборудования и хорошая вентиляция.
2. Снабжение рабочих спецодеждой, очками, респираторами.
3. Замена ручных операций механическими – особенно разгрузка – погрузка.

Гипсовые вяжущие вещества

Сырьем для получения гипсовых вяжущих веществ служат: природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и природный ангидрит CaSO_4 .

Строительный гипс представляет собой полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ твердеющий на воздухе. Он получается из природного двуводного гипса путем нагревания при 150-170°C:



Полученный полуводный гипс дробится и размалывается до порошкообразного состояния. При замешивании с водой происходит его гидратация с образованием двуводного гипса, так как в этих условиях двуводный гипс является более устойчивой формой состояния, чем полуводный:



Процесс гидратации полуводного гипса лежит в основе его твердения.

По теории А.А.Байкова различают 3-стадии твердения гипсового вяжущего.

1-стадия. Стадия затворения или стадия растворения. В этой стадии происходит взаимодействие порошкообразного вяжущего с водой с образованием насыщенного раствора полуводного гипса, который быстро переходит в двуводный гипс.

2-стадия. Стадия схватывания. В этой стадии идет кристаллизация двуводного гипса. При этом жидкая фаза загустевает, подвижность уменьшается.

3-стадия. Стадия твердения. В этой стадии влажная кристаллическая масса на воздухе постепенно высыхает и приобретает прочность.

Свойства затвердевшего гипса

К характерным свойствам гипса относятся: быстрое твердение, возможность получения отливок с гладкими поверхностями штукатурки и изделий с четкими формами, белый цвет. Большим недостатком гипса является его низкая водостойкость, плохая морозоустойчивость влажных изделий.

Слишком высокая скорость схватывания полуводного гипса часто затрудняет его применение. В таких случаях используют различные добавки, замедляющие схватывание. К ним относятся: $Ca(OH)_2$, животный клей, сульфитно-спиртовая барда. Для ускорения схватывания добавляют: сульфаты и хлориды щелочных металлов, $NaCl$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 .

Применение – для изготовления негорючих плит (перегородки и внутренняя облицовка стен). При штукатурных работах гипс применяется в смеси с известью и песком. В архитектурном деле как отделочный материал.

Магнезиальные вяжущие вещества

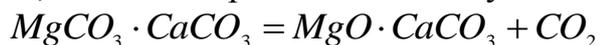
Магнезиальными вяжущими веществами являются тонкоизмельченный каустический магнезит и каустический доломит, которые получают умеренным обжигом природного магнезита и доломита.

Природный магнезит $MgCO_3$ при обжиге до температуры $750-800^{\circ}C$ подвергается термической диссоциации с образованием каустического магнезита:



Каустический магнезит при измельчении в тонкий порошок и затворении растворами солей $MgCl_2$ или $MgSO_4$ затвердевает в прочную массу, называемую магнезиальным цементом.

При обжиге природного доломита ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) образуется каустический доломит, с менее выраженными вяжущими свойствами:



$CaCO_3$ – не подвергается при этой температуре разложению и не обладает вяжущими свойствами, поэтому снижает активность каустического доломита.

В отличие от гипсовых вяжущих, извести и гидравлических вяжущих, магнезиальные вяжущие затворяют не чистой водой, а растворами солей магния ($MgCl_2$, $MgSO_4$), так как MgO в чистой воде растворяется хуже, чем в растворах солей и изделия из магнезиального вяжущего в этом случае получается с более высокой прочностью.

Магнезиальные вяжущие вещества характеризуются нормальными сроками схватывания, быстро твердеют на воздухе, обладают высокой прочностью через 28 дней.

Затвердевание магнезиального цемента объясняется образованием основной соли:



Магнезиальные вяжущие применяются в строительстве для изготовления ксилолита (смесь магнезиальных вяжущих с древесными опилками) и фибролита (смесь вяжущих веществ с древесными стружками), для изготовления мельничных жерновов, точильных камней, для внутренней облицовки помещений.

Гидравлические вяжущие вещества

Гидравлические вяжущие вещества по составу и содержанию различных добавок разделяются на три группы:

1. Основные вяжущие – не содержат активных или инертных добавок (так называемых наполнителей). К ним относятся: портландцемент, глиноземистый цемент, известь водного твердения.

2. Производные вяжущие (смешанные), содержат более 15% активных кремнеземистых добавок или доменного шлака или более 10% инертных добавок (наполнителей). К ним относятся: шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент.

3. Специальные вяжущие, имеющие особый состав или специальные добавки (сульфатостойкий, гидрофобные, пластифицированные, водонепроницаемые, расширяющиеся, белые или цветные).

Портландцемент

Портландцемент является одним из самых широко используемых вяжущих веществ в строительстве для изготовления бетона и железобетона.

Основоположником теории и практики заводского производства портландцемента в России является профессор Военно-инженерной академии А.Р.Шуляченко (1841-1903г), которого можно считать «отцом русского цементного производства». Разработанная Шуляченко теория твердения цементов остается в основном справедливой и до настоящего времени. Заслуга дальнейшего развития этой теории принадлежит Российским ученым академику А.А.Байкову, проф. В.А.Кинду, В.Н.Юнгу и др.

Производство портландцемента происходит на крупных механизированных заводах.

Основными технологическими операциями при производстве портландцемента являются следующие:

1. добыча сырья и приготовление сырьевой смеси;
2. обжиг сырьевой смеси и получение цементного клинкера;
3. помол цементного клинкера с добавками.

В качестве исходного сырья для получения портландцемента используется смесь известняка (75%) и глины (25%).

Примерный состав сырья: CaO – 62-68%, SiO₂ – 18-26%, Al₂O₃ – 4-9%, Fe₂O₃ – 2,0-6,0%.

В некоторых местностях встречаются осадочные породы, называемые мергелями, близкая по составу к такой смеси и используется в качестве исходного материала для получения цемента.

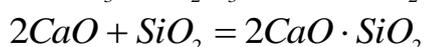
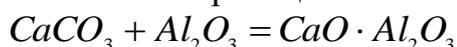
Обжиг производится в цилиндрических, длиной до 100-170 м, вращающихся со скоростью 1 об/мин печах, установленных с уклоном 4°, диаметр 3-5 м. Исходный материал поступает в верхнюю часть и постепенно перемещается к нижнему концу, снизу вдувается топливо (пылевидный уголь или газ) при горении которого развивается высокая температура, обеспечивающая спекание цементного клинкера.

Печь делится на 6 зон:

1. Сырье подсушивается до 100°.
2. Происходит дегидратация минералов глины, t°=400-800°, образуется рыхлая масса.
3. Идет диссоциация карбоната кальция с образованием окиси кальция (CaO)



Начинаются реакции:



4. t°=1000-1200°С. Завершается образование 2CaO·SiO₂, а CaO·Al₂O₃ переходит в 5CaO·3Al₂O₃, некоторая часть CaO·Al₂O₃ переходит в 3CaO·Al₂O₃.

5. $t^0=1450-1500^{\circ}\text{C}$. Происходит связывание всей массы CaO и частичное плавление материала. Материал спекается, образуя массу, называемую клинкером.

6. Происходит охлаждение до 1000° и переходит в холодильник. После охлаждения цементный клинкер подвергают дроблению и тонкому помолу и добавляют 3-5% природного гипса для регулирования сроков схватывания. Такой молотый тонкодисперсный продукт называется цементом.

В химии цемента при выражении состава минералов сочетанием соответствующих оксидов приняты сокращенные обозначения их. Так, CaO обозначают С, SiO_2 -S, Al_2O_3 –А, Fe_2O_3 -F, H_2O –Н.

Примерный минералогический состав клинкера портландцемента.

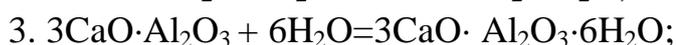
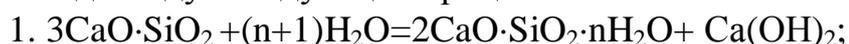
Название минерала	Формула	Условное обозначение	Примерное содержание в клинкер, %
Трехкальциевый силикат	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	40-65
Двухкальциевый силикат	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15-40
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5-15
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10-20

Процессы схватывания и твердения цемента

По теории А.А.Байкова, процесс превращения цементного порошка при затворении его водой в цементный камень протекает в 3-стадии.

1- стадия – Затворение или насыщение. При этом вода превращается в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2- стадия – стадия коллоидация. В результате взаимодействия с водой образуются новые соединения, обладающие малой растворимостью. Этот материал приобретает структуру коллоидного раствора (геля), который не обладает механической прочностью. Это считается процессом схватывания. В этой стадии идут следующие процессы:



$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющийся из C_3S и образует $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$.

3-я стадия – стадия кристаллизации или твердения. Здесь наблюдается процесс перекристаллизации из мелких частиц коллоидной системы в более

крупные, которые образуют твердый материал, обладающий механической прочностью.

Прочность портландцемента характеризуется его маркой. Марку устанавливают по пределу прочности при изгибе образцов – балочек размером 40×40×160мм и сжатии их половинок. Образцы готовят из цементного раствора состава 1:3 (по весу) и испытывают через 28 суток. Современная цементная промышленность выпускает цемент 5 марок 250, 300, 400, 450, 500. Прочность в течение – 7 суток растет быстро, затем замедляется и продолжается многие годы.

Кроме обычного силикатного портландцемента широко применяются особые виды портландцемента, это шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент, сульфатостойкий и глиноземистый портландцементы. Чаще всего применяют сульфатостойкий и глиноземистый цементы.

Сульфатостойкий цемент

Получают путем измельчения портландцементного клинкера содержащего не более 5% трехкальциевого алюмината (C_3A) и 15% четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF).

В связи с тем, что этот цемент имеет небольшое количество C_3A , он отличается повышенной стойкостью к действию сульфатных вод. Выпускается двух марок 250 и 300. Применяется в гидротехническом строительстве, для производства бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся воздействию сульфатных вод.

Глиноземистый цемент

В отличие от портландцемента, в клинкере которого в основном содержатся силикаты, клинкер этого цемента состоит преимущественно из алюминатов, в основном $CaO \cdot Al_2O_3$ до 80-85%. Сырьем для глиноземистого цемента являются известняки и бокситы. Обжиг проводят в электрических печах при температуре 1450°. Клинкер глиноземистого цемента отличается высокой твердостью, поэтому они трудно размалываются и увеличивается расход электроэнергии. Эта одна причина дороговизны глиноземистого цемента (три раза дороже). Количество бокситов ограничено (вторая причина дороговизны).

В отличие от портландцемента твердение глиноземистого цемента происходит в результате процессов гидратации $CaO \cdot Al_2O_3$:



Этот процесс идет по ступеням. Сначала образуется: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, который быстро переходит в гель. Гель неустойчив и из него кристаллизуется 8-водный двухкальциевый гидроалюминат C_2AH_8 и гидроокись алюминия:



Глиноземистый цемент не содержит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ он стоек к действию пресной воды. Поскольку в нем нет $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ он почти не подвержен сульфатной коррозии.

Однако, глиноземистый цемент разрушается даже слабым раствором щелочи вследствие образования алюминатов.

Применяют глиноземистый цемент при аварийных работах, для тампонирувания трещин, иногда при зимних работах, для изготовления жаростойкого и жароупорного бетона.

Коррозия цемента и меры борьбы с ней

Понижение прочности отвердевшего цемента и его разрушение, вызываемое различными химическими факторами называется коррозией цемента.

Разрушения вызываются действием разных веществ находящихся в окружающей среде и являющихся агрессивными по отношению к бетону.

Поэтому, приступая к строительству зданий и сооружений, необходимо знать характер возможных коррозионных воздействий среды на бетон, чтобы принять защитные меры. Следует иметь в виду, что коррозионные процессы усиливаются, если в конструкции возникают трещины – усадочные, температурные, от механических нагрузок. Следовательно, борьба с вредными для бетона химическими воздействиями связано с соблюдением технологических правил по изготовлению и применению бетона.

Агрессивно действует на цемент среда в частности различные воды, речные, грунтовые, дренажные, сточные, а также газы, находящиеся в воздухе. Агрессивно действуют различные удобрения, грунтовые и сточные воды вблизи заводов. В воздухе некоторых предприятий содержатся CO_2 , HCl , окислы азота, хлора, агрессивные для бетона.

Коррозионные воздействия испытываемые бетоном многообразны. Насчитываются сотни веществ, которые практически могут входить в соприкосновение с цементным камнем и оказаться для него вредным. Зимой подсыпают дороги песком смоченным раствором NaCl или CaCl_2 , которые являются агрессивными для бетона.

Виды коррозии

Все виды коррозии бетона связаны со следующими тремя причинами:

1. Разложение составляющего цементного камня водой, а также растворение и вымывание (выщелачивание) находящегося там гидрооксида кальция (1-вид коррозии).

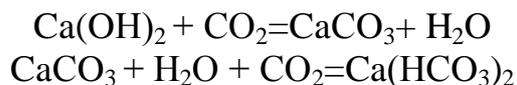
2. Образование легко растворимых солей в результате взаимодействия составляющих камня с веществами, находящимися в окружающей среде и вымывание этих солей (2-вид коррозии).

3. Образование в цементном камне соединений, имеющих большой объем, чем исходные продукты, что приводит к внутреннему напряжению и образованию трещин в бетоне (3-вид коррозии).

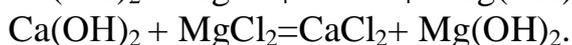
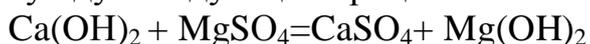
1-вид коррозии – это простейший вид физической коррозии. Скорость протекания этого вида коррозии зависит от плотности и толщины бетонных сооружений или стенок. Если вода начинает фильтроваться через бетон, то разложение гидросиликатов кальция, и отчасти гидроалюминатов кальция, содержащихся в цементном камне, ускоряется и он становится высокопористым и теряет прочность.

Этот вид коррозии несколько задерживается, когда на поверхности бетона под действием CO_2 из гидроксиды кальция образуется CaCO_3 . Поэтому бетонные блоки, предназначенные для подводных гидротехнических сооружений до опускания в воду выдерживают несколько месяцев на воздухе для карбонизации извести в поверхностном слое, растворимость которого в 1000 раз меньше растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2. Ко второму виду коррозии можно отнести углекислотную коррозию. Природная вода обычно содержит свободную углекислоту и ее соли. Эти соли не опасны для цемента, но свободная углекислота в количестве более 15-20 мг/л действует на цемент разрушающе. Образовавшиеся вначале на поверхности бетона CaCO_3 под действием избытка CO_2 переходит в гидрокарбонат



Гидрокарбонат кальция обладает значительной растворимостью в воде, что приводит к разрушению цементного камня. Ко второму виду коррозии относится и магниевая коррозия. Сущность заключается в следующем: содержание ионов Mg^{2+} в морской воде значительно выше, чем ионов Ca^{2+} , поэтому идут следующие процессы:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – рыхлое вещество, не обладающее прочностью. Таким образом из цементного камня извлекается $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вымывается в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

К третьему виду коррозии относится сульфатная коррозия. В основе этой коррозии лежит способность $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ образовывать с сульфатом кальция, который содержится в воде, комплексное соединение, называемое гидросульфаталюминатом кальция (или цементной бациллой).



Образование кристаллов этого вещества сопровождается значительным увеличением объема, что приводит к появлению множества микроскопических трещин, затем под действием воды или растворов солей превращается в белую массу, вытекающую из бетона и наступает «белая смерть бетона».

При строительстве строений сельскохозяйственного назначения необходимо учитывать возможное действие органических и минеральных

удобрений. Минеральные и органические удобрения поглощая из воздуха влагу переходят в состояние водного раствора и в таком виде сильно разрушают бетон.

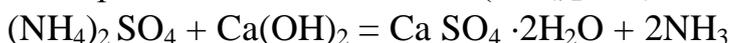
Особенно сильно действуют азотные удобрения (аммиачная селитра и сульфат аммония).

Аммиачная селитра (NH_4NO_3) действует на $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



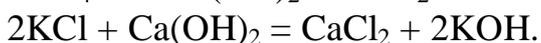
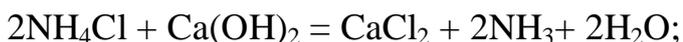
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – хорошо растворим в воде и при доступе воды уносится из бетона, кроме того образование $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению объема бетона, что вызывает образование трещин.

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ также вызывает разрушение бетона, при этом идет процесс взаимодействия $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Образовавшийся гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) легко вымывается водой, кроме того образование двуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) связано с увеличением объема бетона и образованием трещины бетона.

Хлорид аммония (NH_4Cl) и калийные удобрения KCl образуют с гидратом окиси кальция, содержащиеся в бетоне хорошо растворимую соль CaCl_2 :



Агрессивность действий удобрений усиливается в случае сложных минеральных удобрений.

Меры борьбы с коррозией бетона

Защита бетона от коррозии имеет большое народнохозяйственное значение. Поэтому при строительстве химических заводов на антикоррозионную защиту зданий и аппаратов расходуется примерно до 10-15% от общей стоимости строительства.

При строительстве зданий и сооружений всегда необходимо знать характер возможных коррозионных воздействий среды на бетон.

Все методы защиты можно объединить в 3 группы:

1. Выбор цемента;
2. Изготовление особо плотного цемента;
3. Применение защитных покрытий.

1. Для бетона, предназначенного для применения в условиях агрессивной среды, должен быть выбран, такой цемент, по отношению к которому данная среда не являлась бы агрессивной.

Для уменьшения сульфатной коррозии применяют сульфатостойкий цемент, который отличается пониженным содержанием C_3A (не более 5%). Если бетон будет эксплуатироваться в условиях действия мягкой воды, то выбирают цемент с 30-50% содержанием минеральных добавок, так называемые пуццолановый цемент, содержащий трепел, диатомит, туф,

пемза). Эти добавки содержат активную SiO_2 , которая реагирует со свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$, связывая в гидросиликат:

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, который в 20 раз менее растворимый, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2.3. Чтобы предохранить цемент от проникновения воды в толщу цементного камня применяются гидроизоляционные материалы: обычные битумокартонные или изготовляемые из асбестового картона изоляции. Однако эти изоляции надежных результатов не дают.

В последнее время в качестве гидроизоляторов применяют специальные цементные штукатурки, т.е. цемент затворяется на 3% водном растворе алюмината натрия.

Лаборатория Харьковского инженерно-строительного института предложила покрывать цементные изделия перхлорвиниловой смолой-водонепроницаема, морозостойка и кислотостойка.

В последнее время в Голландии разработан новый метод повышения качества бетона и железобетонных изделий. Он заключается в обработке готовых изделий в автоклавах под давлением газообразным четырехфтористым кремнием SiF_4 , который соединяясь с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует CaF_2 , растворимость которого меньше растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Метод называется акратированием. Механическая прочность акратированного бетонного изделия в 2 раза больше, чем обычного бетона.

Лекция 10 **Полимеры**

Среди многочисленных веществ встречающихся в природе, резко выделяется группа соединений, которая отличается от других своими особыми физическими свойствами: высокой вязкостью растворов, способностью образовывать волокна, пленки и т.д. К этим веществам относятся: целлюлоза, крахмал, лигнин, белки, ясно, что все эти соединения имеют исключительное значение не только в жизнедеятельности человека, да и само возникновение жизни, очевидно, не могло обойтись без этих соединений. В результате многочисленных исследований проведенных химиками, физиками было установлено, что крахмал, целлюлоза, каучук, природные смолы состоят и молекул гигантов то есть, из макромолекул. Эти вещества и вещества подобные им были выделены в отдельную группу веществ именованных высокомолекулярные соединения (ВМС). Далее в ходе развития химической промышленности были разработаны пути синтеза ВМС из доступного сырья, так возникли новые отрасли химической промышленности и началось производство синтетического каучука, синтетических волокон, пластмасс, лаков, красок.

Первоначальное использование синтетических материалов, носило характер заменителей природных материалов. Впоследствии когда были открыты принципиально новые методы синтеза ВМС, и стало возможным создание ВМС содержащих наряду с атомами С и Н, атомы других

элементов (B, Si, Al, Ti) (элементорганические ВМС) и обладающих уникальными свойствами, стало очевидным что синтетические ВМС являются совершенно незаменимыми материалами. Причем их производство ежегодно растет, достигая цифры 150 млн. тонн (полиэтилен, полипропилен, полистирол).

Значение полимеров в науке и в промышленности можно сравнить разве, что с той ролью, которую в свое время сыграли великие географические открытия. Недаром химию полимеров называют «химическим континентом». Полимеры находят широчайшее применение в самых различных сферах жизни и деятельности человечества: в промышленности и сельском хозяйстве, в науке и технике, во всех видах транспорта. Современная медицина, как и наш повседневный быт не мыслим без использования широкого круга полимерных материалов.

Основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных соединений

Особые свойства ВМС являются следствием большой величины их макромолекул, которая и определяет отличительные особенности ВМС от НМС. С точки зрения химических свойств нет принципиального различия между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями.

Ряд углеводов, таких как каучук, ПВХ, целлюлоза, дают те же химические реакции, которые характерны для соответствующих низкомолекулярных представителей этих классов. Совершенно по иному обстоят дела при сравнении физических свойств ВМС и низкомолекулярные соединения (НМС). Если для очистки НМС мы можем применить методы перегонки, перекристаллизации и при этом получать относительно чистые вещества, то эти два метода не могут быть применены для очистки ВМС. Далее следует отметить, что даже очень разбавленные растворы ВМС обладают большой вязкостью, что абсолютно не характерно для растворов НМС.

ВМС очень трудно растворяются в обычных растворителях и при удалении их образуются не кристаллы, а пленки обладающие своим набором механических свойств (гибкость, упругость, пластичность и т.д.). Если сравнивать химическую активность ВМС содержащих те же функциональные группы, что и НМС, то следует отметить очень низкую химическую активность ВМС. Большинство химических реакций с ВМС протекают не до конца и происходят они очень медленно.

Все перечисленные выше особенности свойств полимеров связаны с их цепным строением. Именно цепное строение молекул полимеров является их важнейшим свойством, что позволяет дать им следующее определение:

Это особый класс химических соединений, специфика свойств которых обусловлена большой длиной, цепным строением и гибкостью составляющих их макромолекул.

В свою очередь под макромолекулой понимают – совокупность атомов или атомных групп, различных или одинаковых по составу и строению,

соединенных химическими связями в линейную и разветвленную структуру, достаточно высокой молекулярной массы.

Наименьшая, многократно повторяющаяся группировка атомов цепи, называется звеном макромолекулы.

Подводя итог сказанному, акцентируем свое внимание на следующем:

I Выделение в отдельную группу соединений, обладающих большим молекулярным весом и изучение их физико-химических свойств.

II. Техническая необходимость производства этих соединений, обладающих уникальными свойствами.

III. Огромное число полимерных соединений - почти 3 млн соединений из 15 млн органических веществ.

IV. 40% химиков работают в области изучения и создания полимеров.

V. Огромное применение полимерных материалов в промышленности 4^{ое} место по потреблению (каменный уголь, металлы, бумага, полимеры).

Эти факторы и привели к созданию науки о полимерах (ВМС)

Определение: ВМС – эта наука о полимерах «поли» много «мер»-частица. Этой науке менее 100 лет, она возникла в 50е годы XX века на стыке органической и физической химии.

История развития ВМС

ВМС известны с давних времен. Это, прежде всего, природные полисахариды, крахмал, декстрин, это натуральный каучук (C₅H₈)_n, это асфальты, природные клеящие материалы, ит.д.

История же искусственных полимеров началась чуть менее 150 лет назад, когда швейцарский химик Шейнбейн, действуя на целлюлозу смесью концентрированных азотной и серной кислот, впервые получил нитроцеллюлозу, растворив полученный продукт в смеси спирт – эфир и затем испарив растворитель был получен целлулоид, использовавшийся в изготовлении киноплёнки, лаков, эмалей. Исторически целлулоид был первой пластмассой, получившей широкое применение еще в конце 19 в. Далее в исторической хронологии, следует получение искусственных волокон – по методу получения которых различают: синтетическое волокно, вискозное, и медно-аммиачное.

Следует также отметить искусственный полимер (фенолформальдегидная смола) впервые полученный в 1904г русским химиком А.М.Настюковым который был назван им формалитом. Позднее эта реакция была открыта бельгийским химиком Бекелендом (материал полученный им назывался бакелитом).

В России производство этого полимера было налажено в 1914г.

Очень часто произнося слово пластмассы, мы подразумеваем ВМС, но необходимо помнить следующее: 1. Некоторые пластмассы, например полиэтилен, состоят на 20-60% из ВМС, а остальное составляют так называемые наполнители (древесная мука, стекловолокно, асбест и др.). Назначение наполнителя это изменение свойств пластмассы в нужном направлении (придание механической прочности, твёрдости, огнестойкости и т.д.) в состав пластмассы входят пластификаторы: это вещества придающие

полимеру пластичность. Увеличивая количество пластификатора можно получать гибкие, эластичные материалы.

Во многих случаях в композицию пластмасс входят стабилизаторы это вещества предохраняющие полимеры от разрушения, а также красители, для придания желаемой окраски.

Итак, получение пластмасс происходит по цепочке макромолекула → ВМС → полимер – пластмасса.

Для развития науки о полимерах потребовалась разработка теории строения ВМС и наиболее перспективной (1940 г.) оказалась коллоидная теория, которая рассматривала растворы ВМС как коллоидные растворы. Относительно строения коллоидов было предложено две теории:

Мицелярная (Меер, Марк), которые рассматривали мицеллы как совокупность жестких макромолекул, способных к ассоциации;

Макромолекулярная теория Штаудингера (1953 г.), который считал, что макромолекулы находятся в растворах не в виде мицелл, а виде самостоятельных частиц, не способных к ассоциации.

Основные положения современной теории строения ВМС (Френкель, Марк, Александров).

Полимерные соединения представляют собой совокупность макромолекул и отличаются друг от друга строением и составом звеньев.

Звенья составляющие макромолекулу совершают непрерывные колебательные движения, что и обуславливает гибкость макромолекул.

Свойства полимеров определяются молекулярной массой макромолекулы, ее строением, химическим составом и природою межмолекулярного взаимодействия.

Основные направления в использовании полимеров.

Создание новых полимеров со свойствами неизвестными ранее.

Среди некоторых следует отметить плутон (выдерживает 210°C), винилон (водорастворимый)

Замена природных материалов, искусственными полимерами.

Модификация уже существующих полимерных материалов.

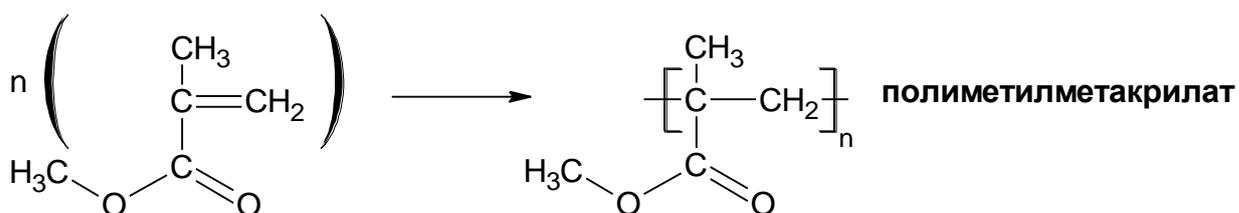
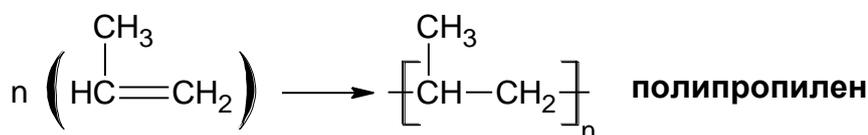
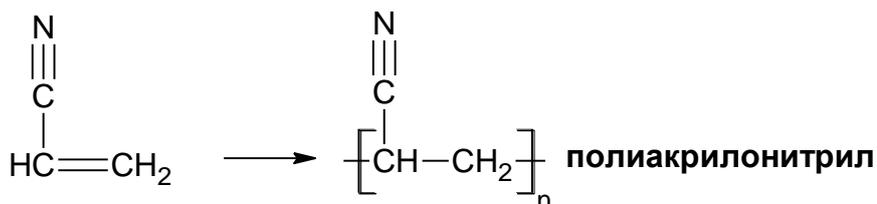
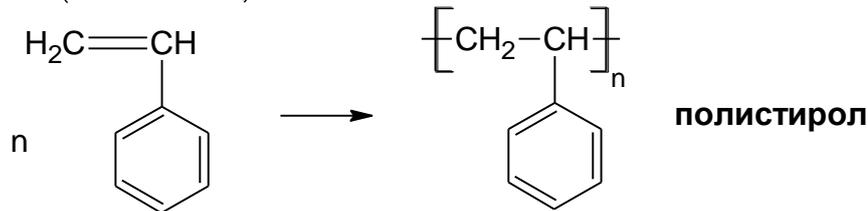
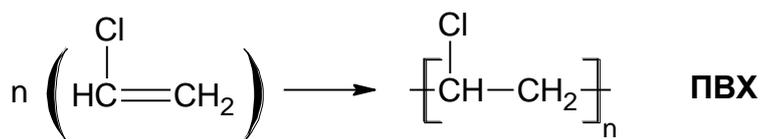
Получение полимеров:

1. Полимеризация это процесс соединения одинаковых молекул, идущий без выделения молекул простых веществ и, образующийся полимер имеет молекулярный вес, равный сумме молекулярных весов реагирующих молекул. Если в образовании полимера участвует несколько различных веществ, то такая полимеризация называется совместной полимеризацией (сополимеризацией).

Мономеры (исходные вещества процесса полимеризации) последовательно соединенные в макромолекулу называются молекулярными звеньями. Число мономерных звеньев в макромолекуле называется степенью полимеризации.



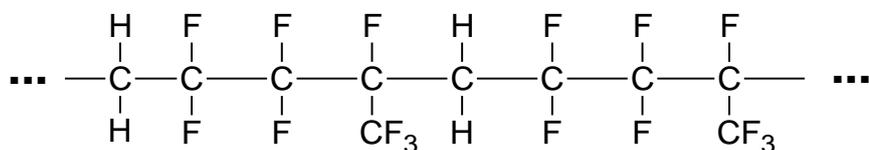
Примеры:



Если полимеризации одновременно подвергать несколько мономеров, то получится полимер, в котором будут поочередно повторяться молекулы то одного мономера, то другого. Этот метод называется сополимеризацией. Этот метод позволяет получать полимеры, обладающие сразу несколькими качествами. Так были получены синтетические каучуки, в которых сочетаются теплостойкость со стойкостью против бензина, износоустойчивость с эластичностью.

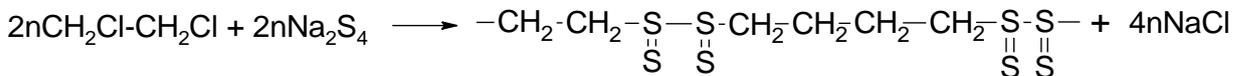
Наибольшее применение в промышленности нашел сополимер гексафторпропилена $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ и винилдифторида и $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, известный под названием вайтон, обладает потрясающей стойкостью к действию агрессивных химических реагентов и растворителей даже при высокой температуре ($+200^\circ\text{C}$)

Устойчив к действию ракетных топлив

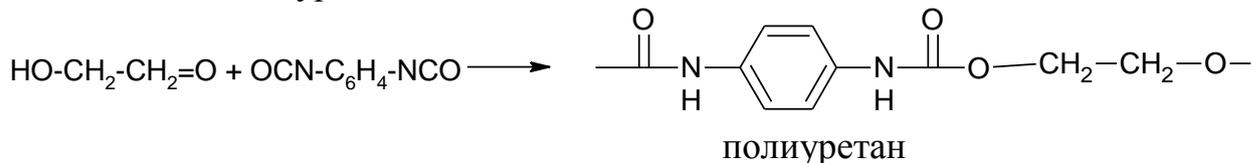


Разновидностью полимеризации является конденсационная полимеризация (молекулы сшиваются в цепочки, теряя часть своих атомов). примером может служить получение тиокола (устойчив к действию растворителей, масел) и получение полиуретана.

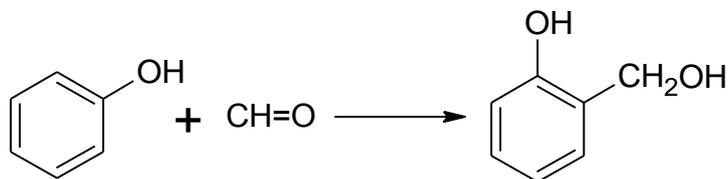
Синтез тиокола из дихлорэтана тетрасульфида



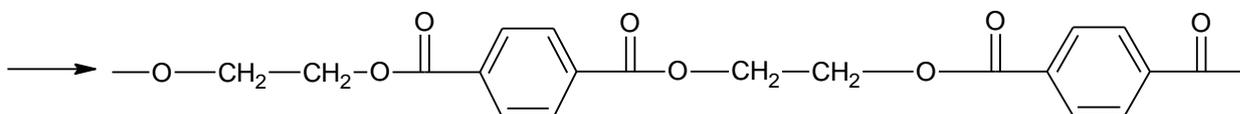
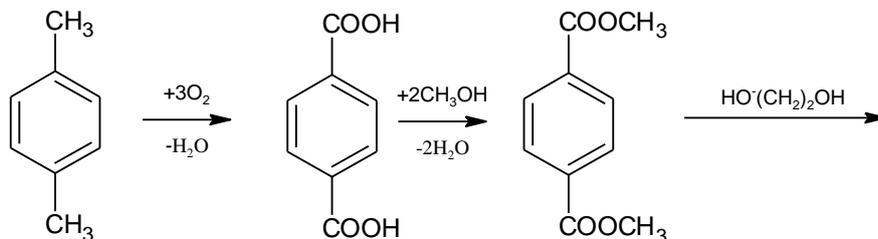
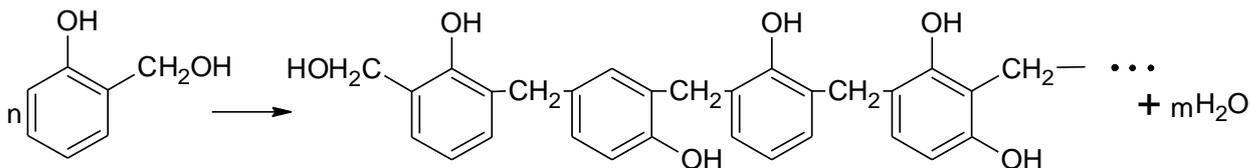
Синтез полиуретана из этиленгликоля и диизоцианата

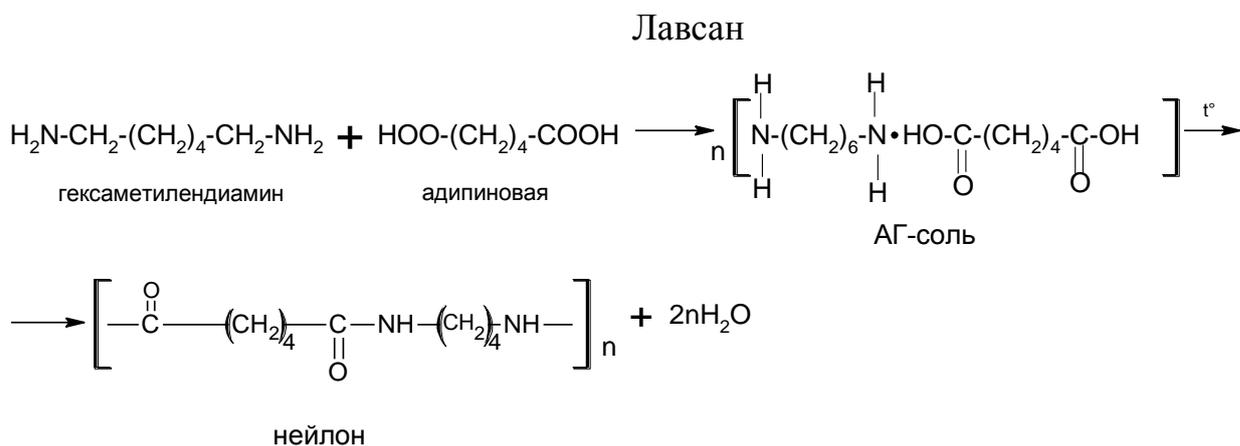


2. Поликонденсация. Это процесс соединения простых молекул происходящих за счет взаимодействия функциональных групп и сопровождающийся выделением простых веществ в виде H_2O , HCl , NH_3 , следовательно, молекулярный вес полимера не будет равен сумме молекулярных весов исходных молекул. В ходе поликонденсации образуются димеры, тримеры, тетрамеры и т.д. Эти промежуточные продукты могут быть выделены на стадиях полимеризации.

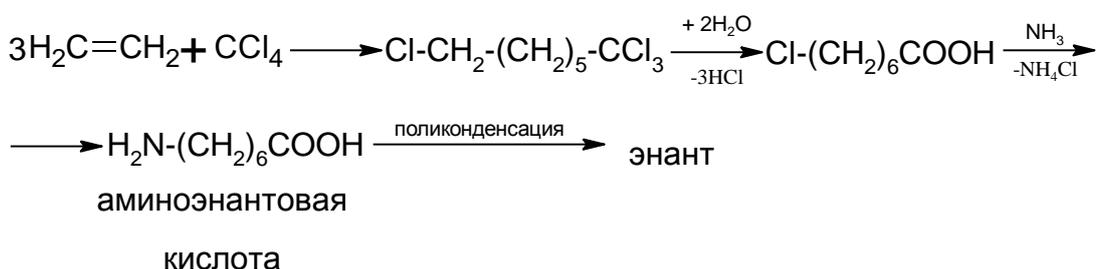


о-оксибензиловый спирт





Получение энанта (А.Н.Несмеянов, Р.Х.Фрейдлина)



Классификация полимеров

По величине молекулярного веса. Олигомеры $M=500-1000$ уе. Эти соединения не обладают свойствами ВМС, но в тоже время отличаются от Н.М.С. Олигомеры можно разделить на индивидуальные соединения. Плейкомеры это соединения, имеющие $M=1000-5000$ уе Их нельзя разделить на индивидуальные соединения.

Истинные ВМС $M > 5000$ уе

С учетом новых понятий синтез ВМС можно представить следующим образом НМС \rightarrow олигомеры \rightarrow полимеры \rightarrow ВМС

По происхождению синтетические и природные. Природные полимеры в свою очередь делятся на органические, неорганические (полисиликаты, цеолиты) и элементоорганические (различные силоксаны)

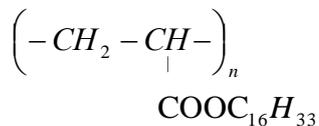
По строению: Полимеры – линейной структуры
разветвленной структуры

сшитые (в плоскости и в пространстве 3^x мерные)

Линейные - основная цепь макромолекул которых состоит из повторяющихся звеньев, соединённых друг с другом в линейную конструкцию. Наглядной моделью макромолекулы линейного полимера может служить достаточно длинное разорванное в одном месте ожерелье.

Разветвленные полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых, в отличие от линейных, содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких атомов до размеров основной цепи. Предельный случай разветвлённых полимеров - звездообразные,

макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра. К разветвлённым относятся также гребнеобразные полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом звене, например полигексадецилакрилат:



Сшитые или сетчатые полимеры состоят из макромолекул, образующих пространственную сетку, охватывающую весь образец; в сшитых полимерах макромолекулы во многом утрачивают свою индивидуальность. Среди сшитых полимеров различают густо- и редкосшитые, резко различающиеся по своим свойствам. К сшитым иногда относят, так называемые, "лестничные" полимеры, две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене.

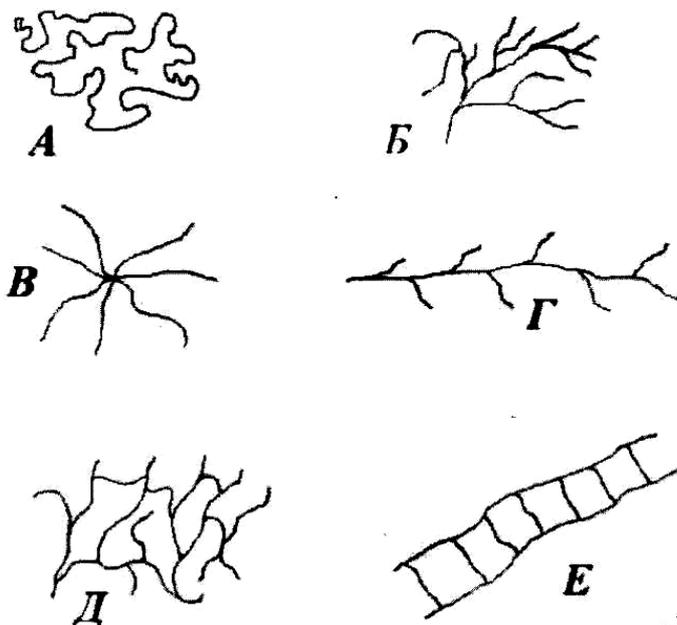


Рис.1. Схематическое изображение макромолекул различной топологии: А - линейный полимер; Б, В, Г - разветвленные; В - звездообразный; Г - гребнеобразный; Д, Е - сшитые; Е - лестничный.

В зависимости от наличия в макромолекулах одного или нескольких различных типов мономерных звеньев различают гомо- и сополимеры, состоящие из одного и минимум из двух (или более) типов звеньев (см. табл. 1).

В свою очередь, сополимеры в зависимости от характера расположения звеньев подразделяют на:

- а) статистические - мономерные звенья в которых расположены неупорядоченно по цепи;
- б) чередующиеся (альтернирующие) со строгим чередованием звеньев в цепи;

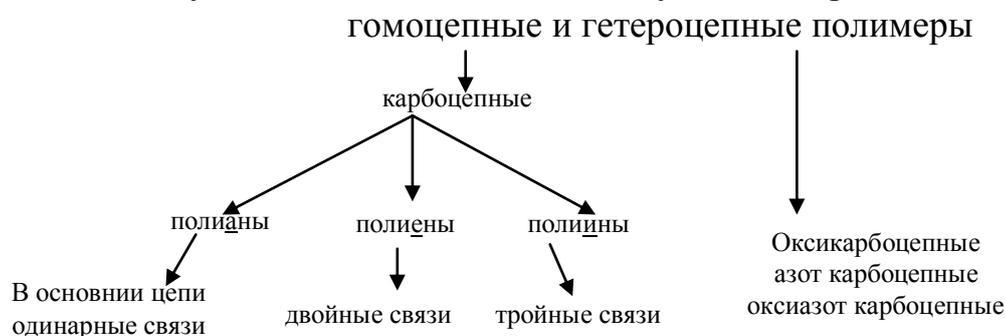
в) блочные (блок-сополимеры) - линейные макромолекулы которых состоят из чередующихся протяженных последовательностей звеньев (блоков), различающихся по составу или строению;

Таблица 1

Различные типы сополимеров	
Тип полимера	Схема строения макромолекулы
Гомополимер	-A-A-A-A-A-A-A- (-A) _n
Сополимер (бинарный)	
а) статистический	-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-
б) чередующийся	-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-
в) блочный	-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B- -(A) _n -(B) _m
г) привитой	-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- I I (B) _n (B) _m

г) привитые сополимеры, разветвленные макромолекулы которых состоят из нескольких химически связанных последовательностей мономерных звеньев - основной цепи и боковых ответвлений, различающихся по составу или строению.

Существуют и иные принципы классификации полимеров, дополняющие приведенные выше. Так, в зависимости от атомного состава основной цепи различают гомоцепные (цепь построена из одинаковых атомов) и гетероцепные (цепь построена из разнородных атомов) полимеры, которые, в свою очередь, подразделяют на ещё более узкие подклассы не только по составу основной цепи, но и по типу боковых радикалов.



По применению: Эластомеры (каучуки, резины). Пластомеры (пластмассы, пластики общего назначения)

В соответствии со способом переработки полимеры подразделяются на термопластические полимеры (полимеры, перерабатываемые путем расплава)

Реактопласты – полимеры, получающие в результате сшивания молекулярных звеньев (резина), сшитый полимер не может быть переработан вторично.

В основу ещё одного варианта классификации может быть положено наличие или отсутствие в макромолекулах ионогенных групп. По аналогии с

низкомолекулярными электролитами, полимеры, содержащие ионогенные группы, называют полиэлектролитами.

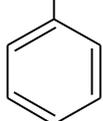
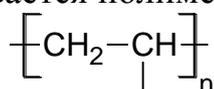
По тоннажу (крупнотоннажные ПС, ПП, ПЭ, ПВХ - сотни тысяч тонн среднетоннажные несколько десятков тыс. тонн, малотоннажные меньше 1000 т.)

Номенклатура тривиальная (торговая) (тефлон), фенопласт, поликарбонаты. Как правило, эти названия не несут информации о строении полимера. Но иногда торговое название дает информации о строении полимера.

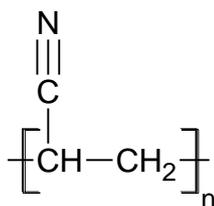
Нейлон 66 – полимер получен из двух мономеров: гексаметилендиамина – 6-число атомов углерода в диамине, вторая 6 – число атомов углерода в адипиновой кислоте

Систематическая номенклатура основана на описании строения составного повторяющегося звена полимерной цепи (СПЗ)

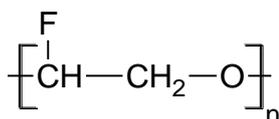
Например, полиэтилен по современной номенклатуре будет называется полиметиленом потому, что СПЗ равна группе CH_2



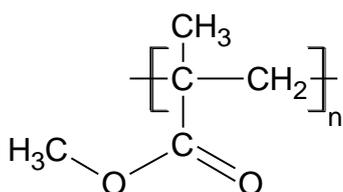
полистирол
и поли-1фенилэтилен



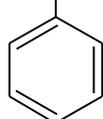
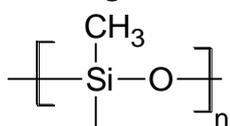
полиакрилонитрил
и поли-1-цианоэтилен



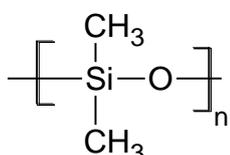
полиоксифторэтилен



полиметилметакрилат
поли-1-метоксикарбанил-1-метилен



полиметилфенилсилаксан
катена полиметилфенилкремний-оксо



полидиметилстаннан
катена полидиметилолово

Лекция 11

Основные характеристики макромолекул

К основным характеристикам высокомолекулярных соединений относятся молекулярная масса (степень полимеризации макромолекул), конфигурация и конформация. Эти характеристики макромолекулы определяют длину цепи, способ её построения и взаимное расположение атомов и групп атомов в цепи.

1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров.

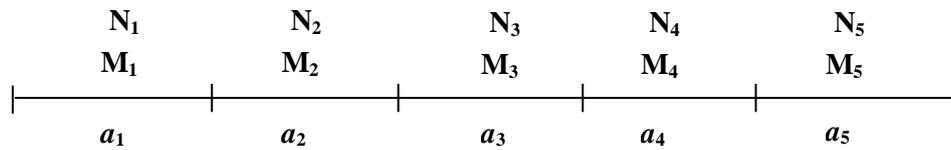
Молекулярная масса, являющаяся одной из основных характеристик любого химического соединения, приобретает в случае высокомолекулярных соединений особую роль, т.к. она также служит мерой длины цепной молекулы. Последнюю также характеризуют числом повторяющихся звеньев или степенью полимеризации макромолекулы (P), которая связана с молекулярной массой (M) простым соотношением: $M = P \cdot m$, где m - молекулярная масса звена.

Понятия молекулярной массы полимера и низкомолекулярного соединения не адекватны между собой. Это различие связано с тем, что практически все синтетические полимеры, даже предельно очищенные, не являются индивидуальными соединениями в общепринятом смысле, а представляют собой смесь полимер-гомологов одинакового состава, но различных степеней полимеризации, т.е. различных молекулярных масс (т.е. полимолекулярность). (В отличие от синтетических полимеров биополимеры - это индивидуальные соединения, все молекулы которых имеют строго одинаковую молекулярную массу). Фактически для полимеров в отличие от низкомолекулярных соединений не выполняется закон постоянства состава. Нарушение закона постоянства состава для полимеров связано также с тем, что концевые звенья макромолекул отличаются от основных, повторяющихся звеньев цепи. При полимеризации возможны нарушения основной структуры цепи, за счёт боковых разветвлений различной длины. Вклад двух последних причин в сравнении с первой - полидисперсностью, в нарушение закона постоянства состава для полимеров пренебрежимо мал.

Отметим, что понятие молекулярная масса и макромолекула, вообще, теряют свой смысл для сшитых полимеров с пространственной, трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуют густотой (или частотой) сшивки, то есть длиной отрезков цепей между узлами трёхмерной сетки.

Полимолекулярность или полидисперсность синтетических высокомолекулярных соединений обусловлена особым характером реакций их получения. Для полной молекулярно-массовой характеристики полимеров необходимо знание функции их молекулярно-массового распределения (ММР). Различают дифференциальные и интегральные функции ММР, в свою очередь каждая из них может быть числовой или массовой в зависимости от того, используют ли числовую или массовую долю макромолекул.

Представим себе макромолекулу полимера, состоящего из отдельных звеньев $N_1, N_2 \dots N_5$ и имеющих соответственно молекулярные веса $M_1, M_2 \dots M_5$ и массовые доли соответственно $a_1, a_2 \dots a_5$. Очевидно, что среднемассовая молекулярная масса \overline{M}_M полимера будет равна:



$$\overline{M} = M_1 \alpha_1 + M_2 \alpha_2 + M_3 \alpha_3 \dots + M_x \alpha_x$$

$$b = \frac{M_x N_x}{\sum_{i=1}^x M_i N_i}; \quad \text{где } N_1, N_2, N_3, \dots, N_x \dots N_i \text{ число молекул с массой } M_1, M_2, M_3, \dots, M_x \dots M_i$$

$$\overline{M}_M = M_1 \frac{M_1 N_1}{\sum_{i=1}^x M_i N_i} + M_2 \frac{M_2 N_2}{\sum_{i=1}^x M_i N_i} + \dots + M_x \frac{M_x N_x}{\sum_{i=1}^x M_i N_i}$$

$$\overline{M}_M = \frac{\sum_{i=1}^x M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^x M_i N_i}$$

При определении среднечисловой молекулярной массы \overline{M}_r каждая молекулярная масса умножается на отношение количества молекул с этой молекулярной массы $m_1, m_2, m_3 \dots m_x$ к общему числу молекул составляющих данную макромолекулу.

$$\overline{M}_r = M_1 \cdot \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + M_2 \cdot \frac{N_2}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} \dots + M_x \cdot \frac{N_x}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} \quad \frac{\sum_{i=1}^x M_i N_i}{\sum_{i=1}^x N_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^x \frac{b_i}{M_i}}$$

Для примера рассмотрим полимер, состоящий из десяти фракций с молекулярными массами 10000, 20000, 30000, ..., 100000

$$\overline{M}_M = \frac{(10000 + 20000 + 30000 + \dots + 100000)}{10} = 0,1 \cdot 550000 = 55000$$

$$\overline{M}_r = \frac{1}{0,1 \left(\frac{1}{10000} + \frac{1}{20000} + \dots + \frac{1}{100000} \right)} = 34000$$

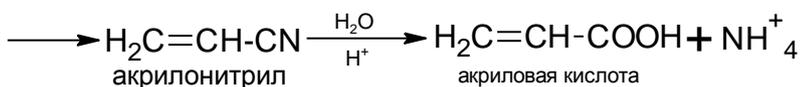
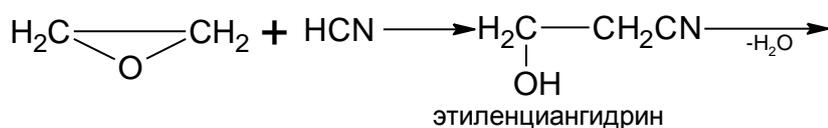
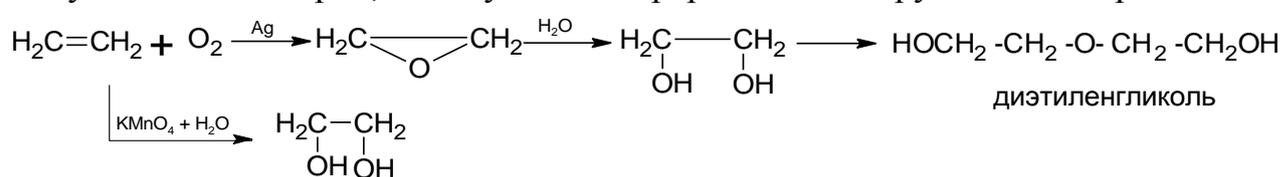
Из примера видно, что значения \overline{M}_M и \overline{M}_r не совпадают, это значит, что полимер полидисперсен. Следовательно, степень полидисперсности равна $\frac{\overline{M}_M}{\overline{M}_r}$

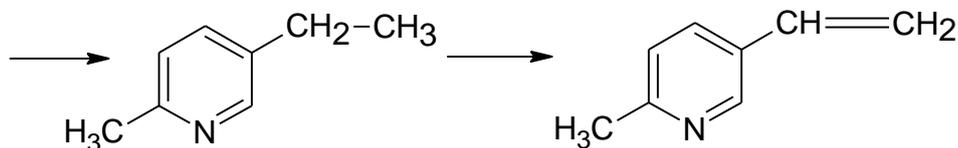
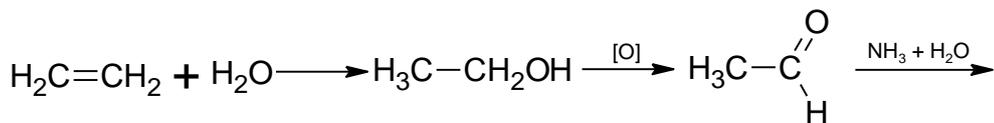
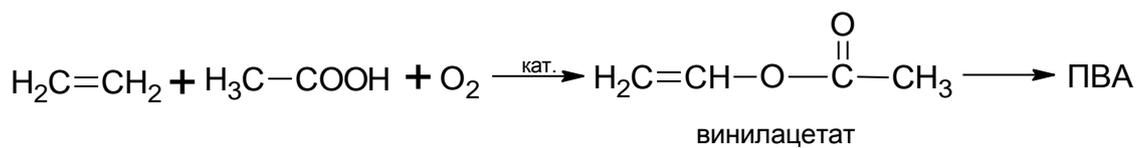
Результаты экспериментального определения полидисперсности полимеров выраженные графически приводят к так называемым кривым распределения (интегральная кривая и дифференциальная кривая).

В случае построения интегральной кривой на оси абсцисс откладывают молекулярную массу или величину пропорциональную ей ($m_1, m_2, m_3 \dots$), а на оси ординат соответствующую массовую долю ($a_1, a_2, a_3 \dots$). Дифференциальная кривая может быть получена графическим дифференцированием интегральной кривой. Для этой цели проводят касательные через точки величин молекулярной массы до пересечения с осью абсцисс.

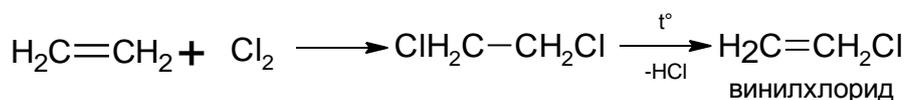
Синтез мономеров. Очевидно, что синтез полимеров состоит из 2х этапов: это прежде всего получение мономеров, а затем полимеров. Мономеры это вещества молекулы которых, взаимодействуя между собой, образуют макромолекулы. Для протекания подобных реакций необходимо чтобы исходная молекула содержала, кратные связи, неустойчивый цикл или реакционно-способные функциональные группы. Наиболее важными видами сырья для получения мономеров служат: нефть, природный газ, продукты сухой перегонки каменного угля.

Этилен, пропилен, изобутилен могут быть использованы напрямую для получения полимеров, а могут быть переработаны в другие мономеры.

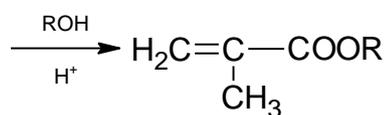
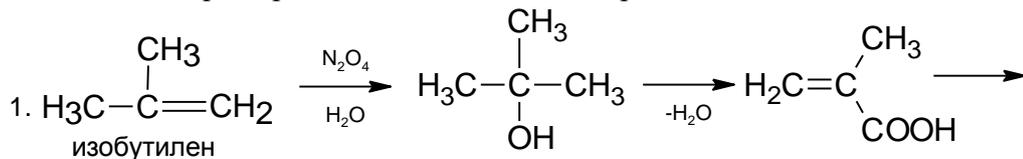




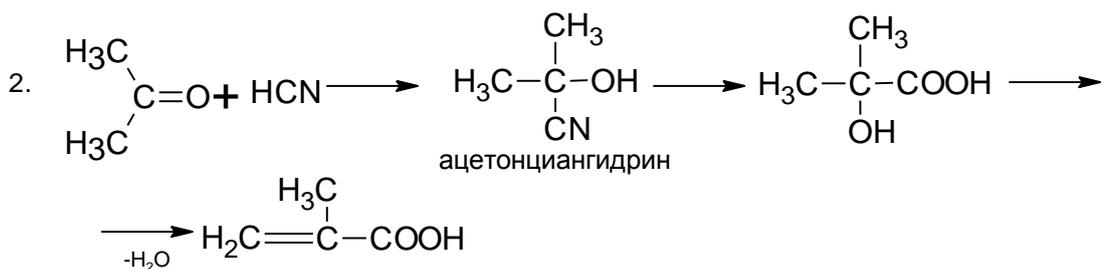
2-метил-5-этилпиридин



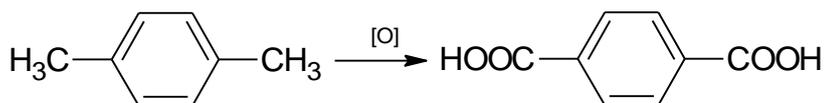
Большой интерес представляет синтез метакриловой кислоты



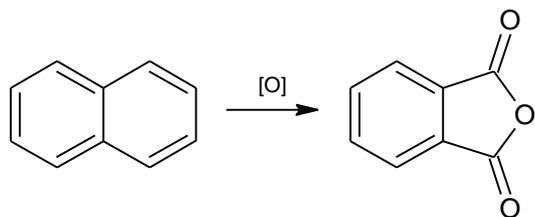
1.



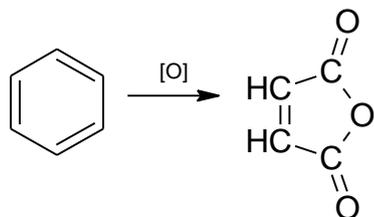
При окислении п-ксилола получают п-терефталевую кислоту



Из нафталина получают фталевый ангидрид

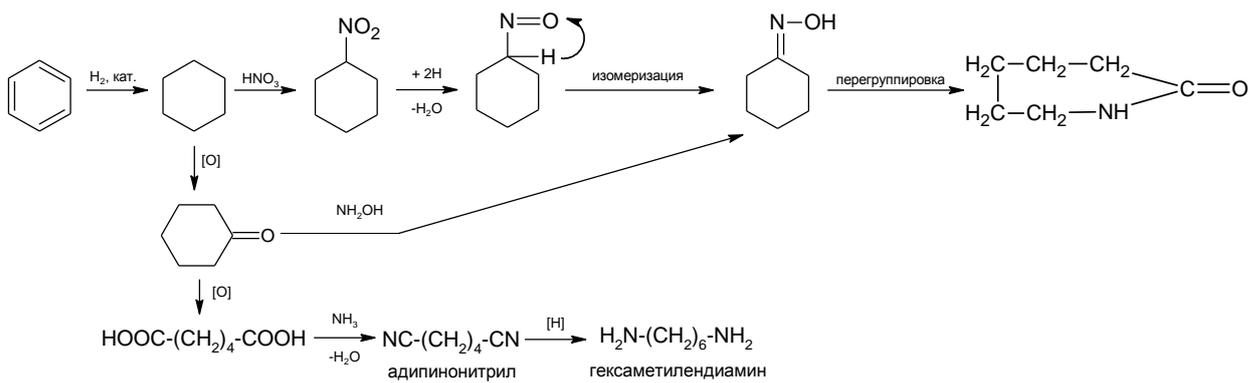
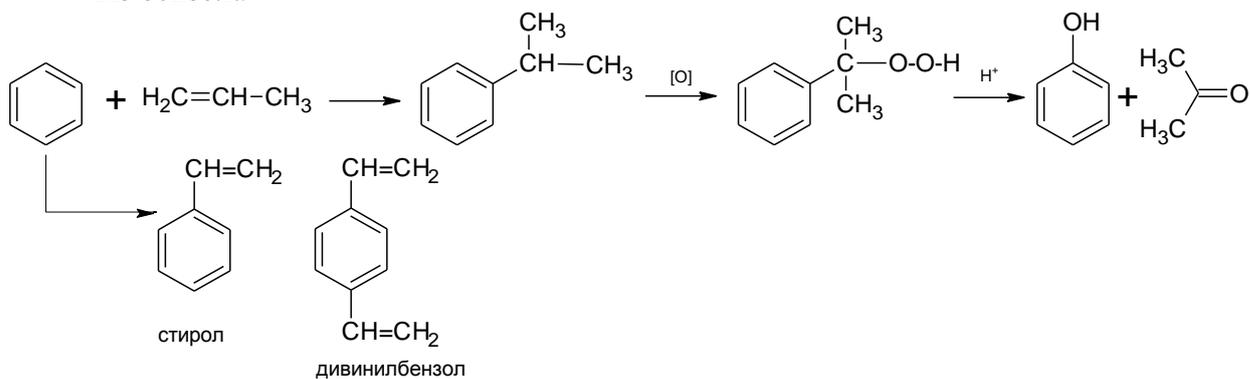


фталевый ангидрид



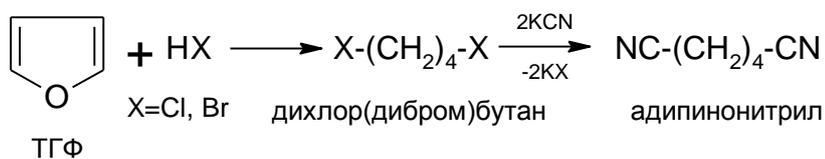
малеиновый ангидрид

Из бензола



Сырьем для получения адипинонитрила и адипиновой кислоты может служить

ТГФ



Переработка метана

Лекция 12

Классификация методов в аналитической химии

Аналитическая химия представляет собой один из разделов химии. Предмет химии – это химические элементы и их соединения, она изучает процессы превращения одних веществ в другие.

Аналитическая химия также занимается исследованием этих процессов, но в отличие от других разделов химии, **имеет своей главной задачей установление химического состава веществ**. Задачей аналитической химии является определение содержания тех или иных веществ в исследуемой системе наиболее быстрыми, точными и рациональными методами.

В зависимости от поставленных задач установления химического состава различают два вида анализа – качественный и количественный.

Задача качественного анализа – обнаружить, какие элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала. Целью количественного анализа является определение количественного соотношения между компонентами, найденными при качественном анализе. Как правило, качественный анализ предшествует количественному анализу.

Аналитическая химия тесно связана с различными областями науки и производства и играет важную роль в развитии этих наук и в производственной деятельности человека.

Каждая область науки и производства ставит перед **аналитической химией** свои специфические **задачи**.

Остановимся на некоторых из них.

В медицине большое значение имеет качественное и количественное определение отдельных элементов, которые входят в состав тканей живых организмов. В основу диагностики, клиники, профилактики заболевания в медицине лежат данные химического анализа (анализ крови, мочи желчного сока и т.д.).

Выплавка чугуна и стали связана со знанием содержания железа в руде, содержания вредных примесей – S, H, As в руде и в готовой продукции. Эти сведения дает аналитическая лаборатория завода.

Анализы последних ископаемых дают возможность общие запасы элементов и выводы об экономической выгоды разработки месторождений.

Велика роль аналитической химии для сельского хозяйства. Для культивации почв (расход извести, гипса, внесения азотных, фосфорных, калийных удобрений) агроном должен иметь точный химический состав почвы.

В последние годы резко расширилось производство и применение пестицидов, гербицидов, микроудобрений и комплексных минеральных удобрений в сельском хозяйстве, которые являются ядовитыми для

организма человека. В связи с этим повысилась роль аналитической химии в анализе почвы, растений, воды, т.е. в защите окружающей среды.

В связи с применением различных ядохимикатов в сельском хозяйстве пищевые продукты, получаемые из обработанных ими растений, содержат опасные для здоровья количества токсичных соединений.

Нередко возникает необходимость анализа пищевых продуктов на содержание различных элементов (Cu, Pb, As) и органических соединений, определение сахара в консервной промышленности и в продуктах общественного питания (желе, компоты, торты), определение качества продуктов перед приготовлением пищи (определение влаги в растительных маслах, определение NO_3^- в овощах и т.д.).

Успешное решение этих вопросов возможно только при наличии высокочувствительных и простых аналитических методов определения.

Каковы основные *задачи* или *проблемы* современной аналитической химии?

1. Первая задача – разработка *методов обнаружения и определения микроколичеств элементов и веществ, т.е. снижение предела обнаружения.*

Пример: Ti и Cr долгое время считали хрупкими металлами, которые нельзя ковать и прокатывать, а недавно установлено, что эти металлы в очищенном состоянии пластичны, и что их хрупкость обусловлена наличием незначительных примесей посторонних элементов.

Германий является одним из основных материалов для изготовления полупроводниковых приборов в радиотехнической промышленности, однако он утрачивает свои полупроводниковые свойства, если на 10 млн атомов Ge приходится более одного атома P, As, Sb. Электронная техника, радиотехническая промышленность и другие отрасли народного хозяйства ставят сейчас очень сложные задачи, в ближайшие годы необходимо определить концентрации до $10^{-10}\%$ примесей, т.е. необходимо находить 1 атом элемента в присутствии десятков миллиардов атомов другого элемента.

2. Одной из важных проблем современной аналитической химии является *разработка методов анализа органических* веществ. В последние годы возникло много новых производств, вырабатывающих пластмассу, полимеры, элементоорганические соединения, биологически активные и фармацевтические препараты, пестициды. Для этих производств необходимы надежные методы анализа сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

3. Третья проблема – *проблема точности анализа.* Особо точные анализы нужны при анализе ядерного горючего – урана или плутония.

4. Все большее значение приобретают экспрессные (быстрые) *методы анализа.* Один из путей ускорения анализа – это переход к автоматизированным приборам. Часто узким местом в отношении времени анализа становится не сам анализ, а отбор пробы, ее подготовка и транспортировка. До сих пор *медленной стадией процесса была обработка результатов.* Сейчас для этой цели выпускаются и широко используются некоторыми ЭВМ, встроенные в аналитический прибор.

5. Анализ без разрушения образца.

В ряде случаев существенной задачей аналитической химии становится получение данных о химическом составе образца без его разрешения, т.е. без растворения, сплавления, растирания. Это относится к анализу археологических объектов и объектов судебной экспертизы. Во время Великой Отечественной войны нужно было определять из каких сплавов сделаны образцы трофейного оружия, причем без разрушения объекта. Профессор Н.А. Тананаев придумал для этого так называемый «бесстружковый метод анализа». Поверхность металла очищали от грязи и окалины, обрабатывали каплей для анализа. В настоящее время анализ без разрушения (недеструктивный) можно выполнять радиоактивным методом, используя радиоактивные изотопы. В создании недеструктивных методов аналитическая химия находится еще в начале пути и несомненно должны быть созданы новые приемы анализа без разрушения, прежде всего **физические методы**.

6. Анализ микрообразцов и дистанционный анализ. Интересным направлением аналитической химии является разработка методов анализа очень малых проб.

Примеры: налет на поверхности металла, следы краски крови на одежде подозреваемого в преступлении.

Дистанционный анализ без непосредственного контакта аналитика с анализируемым объектом необходим, когда мы имеем дело с очень токсичными или высокорadioактивными веществами. В этом направлении имеется ряд сдвигов. Разработаны методы анализа воды в глубокой скважине, метод анализа океанической воды на глубине без доставки проб. Анализ космических объектов также проводится дистанционно.

Классификация методов количественного анализа.

Все применяемые ныне методы анализа можно разделить на 3 группы:

1. химические методы;
2. физико-химические;
3. физические методы.

К химическим методам относятся:

1. весовой анализ (гравиметрический);
2. объемный анализ (титриметрический);
3. газовый анализ.

Эти методы, в общем, называются классическими. Химические методы основаны на применение химических реакций, протекающих с образованием осадков, изменением окраски растворов или с выделением газов.

1. Весовой анализ

Сущность весового метода анализа выражается в следующем: точно отвешивают некоторое количество (навеска) твердого анализируемого вещества, растворяют в воде или кислоте и осаждают определяемый ион соответствующим реактивом – осадителем.

Полученный осадок отфильтровывают, промывают от посторонних примесей, высушивают или прокаливают и точно взвешивают. По весу осадка вычисляют количество и процент определяемого элемента.

2. Объемный анализ

Объемный метод анализа основан на точном измерении объема раствора определяемого элемента и объема раствора реактива известной концентрации, расходуемого на реакцию с определяемым веществом. Метод заключается в том, что к раствору определяемого вещества постепенно прибавляют раствор реактива известной концентрации (титрование). Титрование продолжают до полного реагирования вещества, т.е. до тех пор, пока его количество не станет эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого вещества. Момент окончания реакции называется точкой эквивалентности. Точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов, которые изменяют свою окраску в момент окончания реакции.

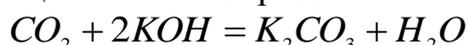
Методы объемного анализа делят на группы?

1. Методы нейтрализации или методы кислотно-основного титрования
2. Методы окисления – восстановления
3. Методы комплексообразования
4. Методы осаждения

3. Газовый анализ

Газовый анализ представляет собой определение отдельных газов в газовых смесях при пропускании их через специальные реактивы, способные поглощать те или иные газы. О количестве определяемого газа судят по уменьшению объема газовой смеси или по увеличению веса реактива, поглотившего газ.

Пример: CO_2 поглощает KOH с образованием K_2CO_3 :



По увеличению веса KOH находят вес поглощенного CO_2

1. Методы нейтрализации или методы кислотно-основного титрования

В основе этого метода лежит реакция нейтрализации, т.е. взаимодействие между ионами H^+ и OH^- с образованием H_2O :



Методом нейтрализации определяют количество кислот, оснований, солей. Точку эквивалентности при методе нейтрализации устанавливают по изменению окраски индикатора, добавленного в титруемый раствор.

2. Методы окисления – восстановления

Эти методы основаны на применении окислительно-восстановительных реакций, протекающих между определяемым веществом и рабочим титрованным раствором.

В зависимости от того, какое вещество используется в качестве рабочего титрованного раствора методы окисления – восстановления получили соответствующие названия. Наиболее часто применяются следующие из них:

а) *перманганатометрия*

В основе этого метода лежат реакции окисления, производимые $KMnO_4$, который в сернокислой среде является сильным окислителем. Индикатором в этом методе является сам раствор $KMnO_4$.

б) *иодометрия*

Рабочим титрованным раствором служит раствор I_2 в KI. Свободный иод в реакциях с восстановителями ведет себя как окислитель, а ион I^- как восстановитель. Индикатор в иодометрии – крахмал.

в) *хроматометрия, бихроматометрия*

Рабочим титрованным раствором служит $K_2Cr_2O_7$, который в сернокислой среде является сильным окислителем. Индикатором в хроматографии – дифениламин, дифениламиносульфокислота, фенилантраниловая кислота.

3. Методы осаждения

К этим методам относят объемные определения, основанные на применении реакций, в которых определяемые элементы дают труднорастворимые осадки. В качестве рабочего титрованного раствора используют $AgNO_3$ (аргентометрия), роданид аммония NH_4SCN (роданометрия).

4. Метод комплексообразования

Метод основан на использовании реакций, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реактивами, называемыми комплексонами.

Химические методы анализа дают возможность определять количественный состав самых разнообразных веществ. Однако они имеют ряд **недостатков**:

1. При анализе сложных смесей определяемую составную часть необходимо отделять от посторонних ионов, что связано с большими трудностями. Особенно трудно отделять вещества с близкими свойствами.

2. Химический анализ, как метод контроля производства, должен выполняться настолько быстро, чтобы на его основе можно было регулировать технологический процесс. Химические же методы выполняются в течении длительного времени.

3. Невысокая чувствительность химических методов делает их бессильными при определении незначительного количества примесей порядка $10^{-6}\%$, не говоря о порядке $10^{-10}\%$.

Физико-химические методы анализа

Характерной особенностью физико-химических методов, в отличие от обычных химических, является то, что в них используются не только взаимодействие веществ с тем или другим реактивом, но и взаимодействие **электрического тока с веществом**. В этом отношении физико-химические методы близки к физическим. Например, по электропроводности раствора

HCl можно непосредственно рассчитать ее концентрацию. Такой метод называется **кондуктометрией**. Измерить электропроводность можно, не проводя химических реакций, поэтому **кондуктометрия относится к физическим методам**. Однако подобные методы пригодны только для анализа стандартной продукции, когда качественный состав материалов не изменяется. Если же в растворе наряду с HCl появится, например, NaCl, то определение кислотности на основании электропроводности приведет к неправильным результатам. В этом случае испытуемый раствор титруют щелочью и записывают электропроводность как функцию количества прибавленной щелочи. По перегибу кривой титрования можно найти точку эквивалентности и рассчитать количество HCl не из данных электропроводности, а по количеству затраченной щелочи. Такой метод называется **кондуктометрическим титрованием**. Он основан на химической реакции, поэтому относится к **физико-химическим методам**.

Аналогично различают потенциометрию (физический метод) и потенциометрическое титрование (физико-химический метод).

Физико-химические методы анализа широко применяются не только для исследовательских работ и производства анализов, но и для автоматизации технологических процессов в химической, фармацевтической, металлургической, пищевой, парфюмерной и других отраслях промышленности.

1. **Высокая** чувствительность физико-химических методов анализа делает их незаменимыми в производстве веществ высокой и сверхвысокой чистоты, необходимых современной науке и технике. Здесь применяются методы, обеспечивающие надежное определение 10^{-8} - 10^{-9} % примесей.

2. Преимуществом этих методов анализа является также **быстрота определения**.

3. Возможность определения, используя **очень малые количества вещества**.

4. Возможность применения этих методов для телеметрических определений в околоземном и космическом пространстве делают эти методы особенно ценными в век проникновения человека в космос.

5. И наконец, очень важно то, что многие из физико-химических методов позволяют производить анализ **без предварительного разделения** веществ, подлежащих определению.

Наиболее широко применяются две группы физико-химических методов:

I – оптические

II – электрохимические

I. В оптических методах анализа используются связь между оптическими свойствами системы:

1. светопоглощением

2. светорассеянием

3. преломлением света

4. вращение плоскости поляризации света и ее составом.

В эту группу входят следующие методы анализа:

1. Спектральный анализ
2. фотометрический анализ
3. нефелометрический и турбодиметрический анализ
4. рефрактометрический анализ
5. Полярометрический анализ
6. Люминесцентный анализ.

1. Спектральный анализ

Эмиссионный спектральный анализ представляет собой метод определения качественного и количественного химического состава вещества по спектрам излучения атомов и молекул.

Спектры излучения атомов наблюдают на специальных оптических приборах. **Исследуемые пробы сжигают при высоких температурах** в таких источниках энергии, как газовое пламя, электрическая дуга, высоковольтная искра. **При сжигании проб происходит испарение и диссоциация исследуемых веществ на атомы и ионы, которые, находясь в возбужденном состоянии, дают спектры излучения.** Каждый элемент обладает специфичным спектром излучения, с характерными линиями определенной длины волны. Установление этих линий в спектре проб позволяет определять их качественный состав. Сравнивая интенсивность спектральных линий элементов в пробе с интенсивностью тех же линий в спектре эталонов (стандартов) с известной концентрацией определяемых элементов, производят количественные измерения состава проб.

В спектральных методах анализа применяют следующие типы приборов:

1. Стилоскопы – визуальные приборы для качественного и полуколичественного анализа.
2. Обычные спектрографы, фиксирующие спектр на фотоплатсинке, после чего пластинку проявляют, а затем интенсивность почернения линий измеряют микрофотометром.
3. Приборы с фотоэлектрическим устройством (квантометры), где интенсивность линий, испускаемых пламенем во время сжигания пробы, измеряется при помощи фотоэлемента.

Некоторые приборы с фотоэлектрическим устройством позволяют одновременно сравнивать интенсивность линий определяемой примеси и стандарта. Анализ сложных материалов, например, определение 5-12 примесей в стали, выполняется за несколько минут. **Основная особенность спектрального анализа заключается в том, что можно быстро, без предварительной подготовки получить результаты одновременно для нескольких элементов.** Обычно метод применяется для определения примесей 1-0,001 % в материале.

К недостаткам спектрального анализа

- 1) относится то, что интенсивность линий зависит от основного материала и от примесей, влияющих на возбуждение атомов в пламени.

Так, например, при одинаковых физических условиях интенсивность линий бора в медных сплавах в десятки раз больше, чем в железных сплавах. Поэтому обычно спектральный анализ применяется для анализа более или менее стандартной продукции

2) Чувствительность определения некоторых металлов, а особенно неметаллов, недостаточна.

2. Фотометрический анализ

Метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения световых потоков при их прохождении через исследуемый и стандартные растворы, называется колориметрическим методом анализа. Если для измерения светопоглощения применяют фотоэлемент со светофильтром, то прибор называют электрофотокolorиметром (ФЭК), а метод анализа фотометрическим.

Различают спектрофотометрический и фотометрический методы анализа. Спектрофотометрический метод основан на измерении в монохроматическом потоке света (свет определенной длины). Фотометрический метод основан на измерениях в не строго хроматическом пучке света.

Сущность фотометрических методов анализа состоит в следующем: **определяемый компонент при помощи химической реакции переводят в окрашенное соединение, после чего каким-либо способом измеряют интенсивность окраски.**

3. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа

Нефелометрический и турбидиметрические методы анализа состоят в том, что определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, которое находится в виде взвеси и измеряют интенсивность рассеянного света или ослабление светового потока этой суспензии.

Нефелометрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, возникающего вследствие рассеяния падающего на взвесь света.

Турбидиметрический метод основан на измерении ослабления светового потока, прошедшего через суспензию.

При нефелометрии измеряют интенсивность рассеянного света (I_p) в направлении, перпендикулярном к направлению первичного пучка (рис.1).

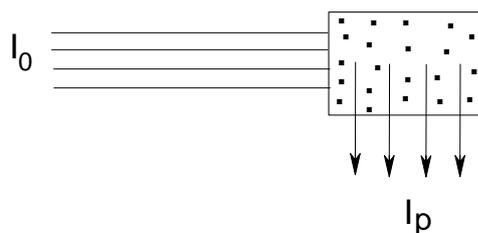


Рис.1.

При турбидиметрических определениях измеряют интенсивность света (I), выходящего из кюветы в направлении падающего пучка света (рис.2).

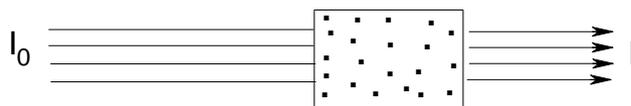


Рис.2.

В нефелометрических и турбидиметрических методах анализа используются реакции осаждения. Основные требования к реакциям, которые применяются в этих методах:

- а) продукт реакции должен быть практически нерастворимым;
- б) продукт реакции должен находиться не в виде осадка, а в виде взвеси (суспензии).

С помощью этих методов можно определить малое содержание многих ионов (100 мг на 1 л и менее), которые образуют малорастворимые соединения.

Недостатки:

1. Очень трудно добиться, чтобы в стандартном и в испытуемом растворах получались частицы одинакового размера.

2. Кроме того влияет форма поверхности частиц. Поэтому получение воспроизводимых результатов затруднено. Вследствие этого нефелометрические и турбидиметрические методы применяют редко.

4. Рефрактометрия

Основана на определении показателя преломления исследуемого вещества. Между показателем преломления и концентрацией вещества существует определенная зависимость, на которой и основан и рефрактометрический метод анализа.

5. Полярометрический метод анализа

Полярометрический метод анализа основан на измерениях, связанных с явлением поляризации света. «Поляризация» означает приобретение полярности. Термин «поляризация» может означать и возникновение направленности.

Плоскость, проходящая через линии, соответствующие направлению ориентированных колебаний и направлению распространения световой волны, называют плоскостью колебаний, перпендикулярную ей плоскость называют плоскостью поляризации.

Поляриметрическим анализом называется метод, основанный на зависимости угла вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света от концентрации в растворе оптически активного вещества.

Оптически активными называют вещества, прохождение через которые плоскополяризованного света связано с так называемым вращением плоскости поляризации, с поворотом на определенный угол.

Величина угла вращения плоскости поляризации оказывается при этом тем больше, чем больше число молекул вещества встречается в растворе на пути поляризованного светового луча. Следовательно, величина угла вращения зависит от концентрации данного оптически активного вещества в

растворе и от расстояния от одной стенки сосуда до другой по линии распространения светового луча.

Полярометрический метод анализа широко применяется в сахарной, фармацевтической промышленности, в производстве масел и жиров.

6. Люминесцентный метод анализа

Способность атомов и молекул поглощать энергию, поступающую к ним извне, вызывает новое энергетическое состояние вещества, которое называется возбужденным.

Как правило, большинство твердых веществ при сильном нагревании светятся. Такое свечение раскаленных тел называют температурным или тепловым излучением данной температуре поглощает тело, тем они больше излучает.

У некоторых веществ наблюдается свечение и без нагревания при комнатной температуре, которое называют холодным свечением или люминесценцией. В отличие от температурного люминесцентное излучение является неравновесным и продолжается относительно долгое время после прекращения действия внешнего возбуждающего фактора.

Все люминесцирующие вещества имеют общее название люминофоры. Вещества, поглощающие лучистую энергию, испускают ее в виде светового же излучения. Это явление носит название фотолюминесценции. Испускание света люминесцирующим веществом может следовать непосредственно за возбуждением и прекращаться сразу же после удаления источника возбуждения. Такой вид люминесценции называется флуоресценцией.

Люминесцентный анализ, основанный на наблюдении фотолюминесценции, а именно флуоресценции имеет наибольшее практическое применение в аналитической химии.

Электрохимические методы основаны на взаимодействии вещества с электрическим током и обратно. Методы количественного электрохимического анализа делятся следующим образом:

1. Электровесовой анализ

Определяемый элемент выделяют электролизом, чаще всего осаждают на катоде, затем электрод взвешивают. Метод применяют главным образом, для определения некоторых основных компонентов сплавов, цветных металлов. Метод характеризуется высокой точностью, однако полное осаждение требует длительного времени.

2. Потенциометрическое титрование

Метод основан на титровании с применением специально подобранного индикаторного электрода. Этот метод применяется для анализа окрашенных или мутных растворов, для анализа смесей нескольких близких по свойствам компонентов.

3. Кондуктометрическое титрование

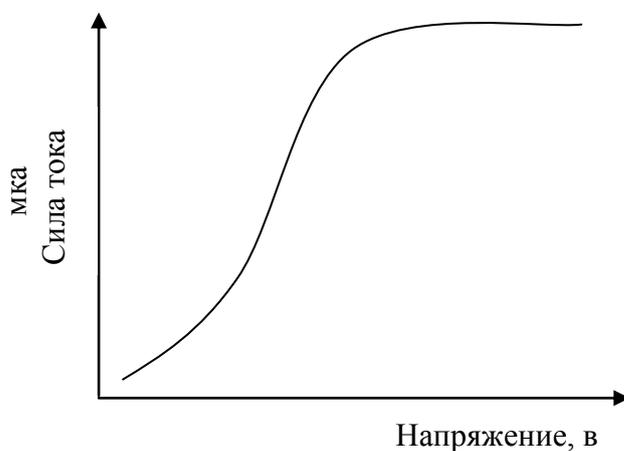
Метод основан на титровании, конец которого определяют по перегибу кривой зависимости электропроводности от количества, прибавленного

титрованного рабочего раствора. Присутствие посторонних электролитов уменьшает чувствительность и точность метода.

4. Полярографический анализ

Для определения металлов в этом случае погружают в раствор два электрода. Анод берется с постоянным потенциалом и с большой поверхностью, а катод с малой поверхностью, чаще всего катодом служит капля ртути, вытекающая из капилляра.

Постепенно увеличивают напряжение на электродах. При этом ток почти не идет, затем начинается электровыделение металла и сила тока растет до известного предела и зависит от концентрации определяемых ионов, таким образом предельная сила тока позволяет рассчитать концентрацию определяемого иона металла. Метод применяется, главным образом, для определения микроколичеств цветных металлов при анализе руд и сплавов.



5. Ампериметрическое титрование

Индикаторным электродом при данном титровании служит полярографическое устройство. Это титрование можно рассматривать так же, как вариант потенциометрического титрования, отличающийся тем, что применяется микроэлектрод с наложенным напряжением. Метод применяется обычно в тех случаях, когда трудно подобрать подходящий индикаторный электрод для потенциометрического титрования.

6. Кулонометрическое титрование

Метод основан на измерении количества электрического тока, затрачиваемого на реакцию с определяемым компонентом. Метод только формально называется титрованием, так как здесь не применяют бюреток и титрование рабочих растворов.

О количестве вещества судят по количеству затраченного электрического тока. Трудности заключаются в том, что мешают побочные реакции. Метод применяется при определении микроколичеств компонентов.

7. Хроматографический анализ

Основан на том, что даже близкие по свойствам или по строению вещества различно поглощаются сорбентами. При фильтровании

анализируемого раствора через трубку (колонку) наполненную сорбентом, происходит избирательная адсорбция: сильно сорбирующиеся вещества поглощаются в верхней части колонки, а слабее сорбирующиеся продвигаются дальше.

Новая система безопасности дает гарантию в 98%

Система «Сибскан» не имеет аналогов в мире. Аппарат представляет собой полностью автоматизированную, компактную систему, предназначен для обнаружения спрятанных в теле и в одежде человека взрывчатых веществ, оружия, драгоценных камней, стеклянных и пластиковых ампул и способен просканировать 100 человек в час.

Особый интерес вызывает аппарат американской фирмы «GE», предназначенный для выявления взрывчатых веществ. В нем человек обдувается воздухом, который поднимается снизу в верхнюю часть аппарата.

Воздух увлекает за собой все мельчайшие частички и исследуется газоанализатором. Подобных установок, в мире сегодня несколько штук, и они позволяют намного сократить участие персонала в досмотре.

Впрочем, человеческий фактор совсем исключить нельзя. А человек – не машина, и ему свойственны усталость и потеря концентрации внимания. Поэтому для постоянного контроля на всех интроскопах установлена программа под названием «Tipnet». Время от времени она «подбрасывает» сидящему за интроскопом инспектору подозрительные и запрещенные к провозу колющие, режущие предметы, оружие и даже взрывчатые вещества. Если на экране монитора появляется пистолет или нож, и инспектор вовремя реагирует, то появляется надпись, что это была проверка. Если не отреагировал, то данные об этом моментально поступают начальнику отдела. К нему приходят не только отрицательные, но и положительные результаты подобных тестов за каждый день, неделю, месяц.

Для обнаружения следов взрывчатых веществ и наркотиков в «Домодедово» в последнее время используют зарубежный прибор Ionscan Model 400B.

Литература

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: «Химия», 1976 г.-512 с.
2. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия.- СПб.:«Лань», 2008.-336 с.
3. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. –М.: «Академия», 2007. -240 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: «Химия»,1988. -464 с.
5. Курс химии. Ч.II. под редакцией Киреева. –М., «ВШ», 1975.
6. Курс химии. Ч.II. под редакцией Киреева. –М., «ВШ», 1968.
7. Воробьев В.А. Строительные материалы. -М., «ВШ», 1979.
8. Домокеев А.Г. Строительные материалы. -М., «ВШ», 1989.
9. Горчаков А.Г., Баженов Ю.М. Строительные материалы. -М., «Стройиздат», 1986.
10. Микульский В.Г. и др. Строительные материалы. -М., Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2007.
11. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1981
12. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н.. Введение в химию полимеров. М.: Высшая школа. 1990.
13. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992.