

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра водоснабжения, химии и экологии

ОБЩАЯ ХИМИЯ С ОСНОВАМИ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Часть II

*Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию
в области транспорта и транспортной деятельности
для обучающихся по специальностям*

*1-37 01 05 «Электрический и автономный транспорт», 1-37 02 01 «Тяговый
состав железнодорожного транспорта (по направлениям)»,
1-37 02 02 «Подвижной состав железнодорожного транспорта»,
1-37 02 03 «Техническая эксплуатация погрузочно-разгрузочных,
путевых дорожно-строительных машин и оборудования», 1-37 02 05
«Строительство железных дорог, путей и путевое хозяйство», 1-44 01 03
«Организация перевозок и управление на железнодорожном транспорте»,
1-44 01 04 «Организация перевозок и управление на речном транспорте»
в качестве учебно-методического пособия*

Гомель 2020

УДК 541(075.8)
ББК 24.1
О-28

Авторы: Д. А. Родченко; Е. Ф. Кудина; А. С. Неверов; О. А. Ермолович;
Л. В. Самусева

Рецензенты: д-р техн. наук, профессор **В. А. Гольдаде** (ГГУ им.
Ф. Скорины); д-р техн. наук, профессор **В. М. Шаповалов**
(ИММС НАН Беларуси)

Общая химия с основами химии высокомолекулярных соединений
О-28 и вяжущих веществ : учеб.-метод. пособие: в 2 ч. Ч. II / Д. А. Родченко
[и др.] ; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос.
ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2020. – 151 с.
ISBN 978-985-554-922-3 (ч. II)

Изложены основы строительных материалов, органических и высокомолекулярных соединений, полимеров. Пособие является продолжением курса общей химии (ч. I, 2019 г.) для студентов высших учебных заведений.

Предназначено для студентов инженерно-технических специальностей.

УДК 541(075.8)
ББК 24.1

ISBN 978-985-554-922-3 (ч. II)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия как учебная дисциплина является базой общетеоретической и специальной подготовки будущих специалистов всех технических специальностей. В части II учебно-методического пособия изложены основы электрохимии с рассмотрением основных понятий об электрохимических системах, их составных частях и возможных состояниях. Большое внимание обращено на изложение теоретических основ электрохимии, ее фундаментальных понятий и представлений, свойствам металлов, термодинамике и кинетике электродных реакций, локальным коррозионным процессам. Основные научные положения проиллюстрированы на конкретных видах коррозии и способах защиты от нее. Также излагаются основные закономерности коррозии металлов и современные методы защиты металлов и сплавов в различных условиях эксплуатации.

В отдельном разделе собраны основы химии строительных материалов с акцентом на неорганические вяжущие вещества и органические соединения с рассмотрением номенклатуры, классификации, методов получения и их практического применения.

Учебно-методическое пособие является логическим продолжением части I, так как предполагает наличие общехимической подготовки для наилучшего понимания материала.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов дневной и заочной форм получения образования по техническим специальностям, а также может быть полезно магистрантам, аспирантам, студентам инженерно-технических специальностей, инженерам при изучении дисциплин, связанных с разработкой новых проектов и технологий.

1 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Раздел химии, изучающий закономерности химических превращений при взаимодействии электрического поля с веществом и электрических явлений при химических реакциях, называют *электрохимией*.

Электрохимические методы анализа – кондуктометрия, потенциометрия, полярография широко применяются в физико-химических исследованиях.

Еще М. В. Ломоносов отмечал, что существует взаимосвязь между химическими и электрическими явлениями. Тем не менее, возникновение электрохимии связывают с именем итальянского физиолога Л. Гальвани (1737–1798), который в 1791 г. обнаружил возникновение скачка потенциала при контакте металла и мышцы лягушки, названного им «животным электричеством».

Другой итальянский ученый – физик А. Вольта (1748–1827) – создал в 1800 г. первый химический источник тока и обнаружил скачок потенциала на границе раздела двух металлов. В этом же году английские химики Никольсон и Карлайл, пропуская через воду электрический ток, разложили ее на водород и кислород. Через несколько лет английский ученый Г. Дэви предложил прикреплять железный лист к медной обшивке деревянных кораблей с целью защиты от коррозии.

Английский исследователь М. Фарадей (1791–1867) сформулировал законы электролиза и доказал тождественность различных видов электричества: гальванического и статического.

Таким образом, более двух веков тому назад появились эксперименты, послужившие основой для возникновения новой науки – электрохимии, которая сейчас широко используется в разных областях науки и технологии.

Современная электрохимия развивается в нескольких направлениях. Прежде всего, это изучение процессов, связанных с превращением энергии, выделяемой при самопроизвольных химических процессах, в электрическую энергию. Такие превращения происходят в электрохимических системах, называемых *гальваническими элементами*. На основе этих исследований созданы разные химические источники тока от миниатюрных батареек, регулирующих сердцебиение людей, страдающих сердечными болезнями, до водородных топливных элементов, обеспечивающих электроэнергией космические корабли, и мощных батарей для электроавтомобилей.

Другое направление электрохимии связано с процессами, по существу, противоположными процессам, протекающим в гальванических элементах. Речь идет об *электролизе* – химических превращениях веществ под действием электрического тока. Электролиз лежит в основе выделения и очистки металлов, получения разных химических веществ, нанесения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий,

электрохимического полирования и фрезерования металлов и других важных процессов.

Третье направление связано с изучением *коррозионных процессов* и разработкой эффективных методов защиты металлов от коррозии.

Важными задачами электрохимии являются создание и совершенствование методов количественного анализа химических веществ, исследования и контроль химических процессов, разработки приборов для обнаружения и количественного определения вредных примесей в окружающей среде и т. д.

1.1 Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы

При соприкосновении двух химически или физически разнородных материалов между ними возникает разность потенциалов. Наибольший интерес представляют контакты проводников: металл (M_1) – металл (M_2), металл (M) – раствор соли металла (MA), раствор электролита (M_1A_1) – раствор электролита (M_2A_2) и т. д. (рисунок 1.1). Изменение потенциала при переходе через границу раздела происходит резко, поэтому говорят, что имеет место скачок потенциала.

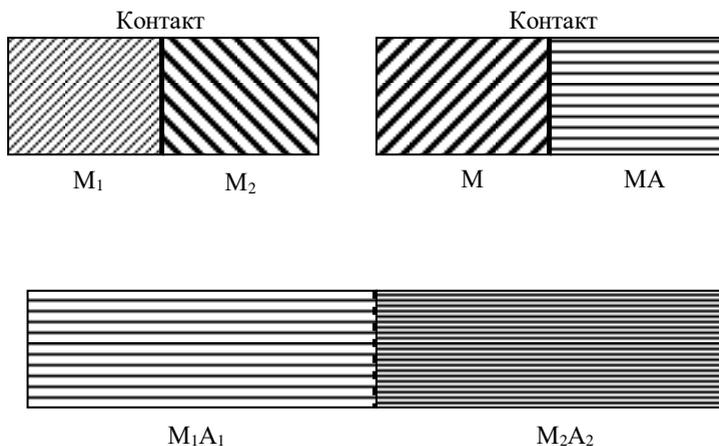


Рисунок 1.1 – Контакты различных проводников

Возникновение скачка потенциала зависит, прежде всего, от природы контактирующих материалов. Главной причиной является обмен заряженными частицами, в результате которого создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела. Обмен заряженных частиц приводит к возникновению двойного электрического слоя, который подобен

заряженному конденсатору с определенной разностью потенциалов между «обкладками».

Иногда перенос заряженных частиц через границу раздела фаз невозможен (водный раствор электролита – воздух, водный раствор ПАВ – воздух и т. д.). В этом случае скачок потенциала возникает в результате адсорбции растворенных веществ на границе раздела, причем обе «обкладки» конденсатора находятся в этом случае в жидкой фазе.

Механизм возникновения электродного потенциала. При контакте металлической пластинки с водой расположенные на поверхности катионы металла гидратируются полярными молекулами воды (рисунок 1.2, а). Выделяющаяся при этом энергия гидратации идет на разрыв связи ионов с кристаллической решеткой металла. Вследствие этого расположенные на поверхности катионы переходят в водную фазу. Металлическая пластинка при этом приобретает отрицательный заряд, а близлежащий слой воды – положительный. Таким образом, на границе раздела металл – вода возникает двойной электрический слой (рисунок 1.2, б).

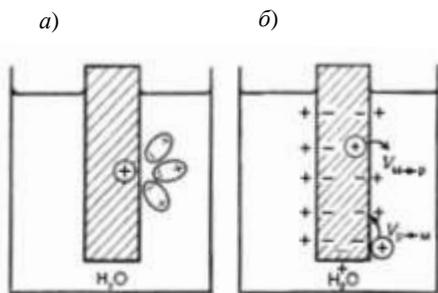


Рисунок 1.2 – Возникновение скачка потенциала на границе раздела

Скачок потенциала, возникающий на границе раздела металл – раствор соли этого металла, называется *электродным потенциалом* ф.

С возрастанием заряда скорость перехода $v_{M \rightarrow ж}$ ионов из металла в жидкость уменьшается. В то же время скорость обратного процесса $v_{ж \rightarrow M}$ возрастает. При определенном заряде металла устанавливается равновесие,

которое характеризуется равенством скоростей прямого и обратного процесса $v_{M \rightarrow ж} = v_{ж \rightarrow M}$. Устанавливающаяся при этом разность потенциалов в двойном электрическом слое зависит от природы металла, растворителя и температуры.

Более сложную картину наблюдают, когда металл контактирует не с чистой водой, а с раствором соли этого металла (рисунок 1.3).

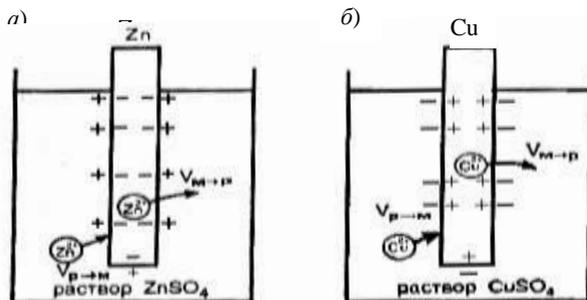


Рисунок 1.3 – Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл – раствор его соли

Например, в случае элемента Даниэля – Якоби цинковая пластинка погружена в раствор цинка сульфата (см. рисунок 1.3, *a*), а медная – в раствор сульфата меди (см. рисунок 1.3, *б*). Возникновение электродного потенциала обусловлено обратимым переходом катионов M^{z+} из металла M в раствор его соли и обратно.

Пусть $v_{M \rightarrow p}$ – скорость перехода ионов M^{z+} из металла в раствор, а $v_{p \rightarrow M}$ – скорость перехода тех же ионов из раствора на поверхность металла. В общем случае $v_{M \rightarrow p}$ и $v_{p \rightarrow M}$ неодинаковы. Они становятся равными, когда между жидкой и твердой фазами устанавливается равновесие.

Если в начальный момент скорость $v_{M \rightarrow p} > v_{p \rightarrow M}$, металл по отношению к раствору заряжается отрицательно, а близлежащий слой раствора – положительно (см. рисунок 1.3). При этом по мере перехода ионов в раствор $V_{M \rightarrow p}$ уменьшается, а $v_{p \rightarrow M}$ возрастает. При определенном значении скачков потенциала в системе устанавливается равновесие ($v_{M \rightarrow p} = v_{p \rightarrow M}$). Направление самопроизвольного перехода ионов ($m \rightarrow p$ или $p \rightarrow m$) и равновесное соотношение скоростей перехода ионов ($v_{m \rightarrow p}$ и $v_{p \rightarrow m}$) определяются энергией Гиббса этих процессов. Основную роль играет соотношение энергии сольватации иона металла молекулами растворителя E_c и энергии связи иона в кристаллической решетке металла E_m (энтальпийные составляющие энергии Гиббса). Если $E_c > E_m$, то самопроизвольно идет процесс $m \rightarrow p$. В таком случае металл в растворе собственной соли заряжается отрицательно (см. рисунок 1.3, *a*). Наоборот, когда $E_m > E_c$, идет обратный процесс $p \rightarrow m$, т. е. металл в растворе собственной соли заряжается положительно (см. рисунок 1.3, *б*). При точных расчетах энергии Гиббса и соответствующего электродного потенциала необходимо учитывать также энтропийную составляющую.

Таким образом, на основании 2-го закона термодинамики можно прогнозировать знак окислительно-восстановительного потенциала. Зависимость электродного потенциала от природы металла, активности его ионов в растворе и температуры количественно выражается уравнением, выведенным немецким физиком В. Нернстом (1864–1941).

Уравнение Нернста выводится на основе уравнения изотермы химической реакции, т. е. является одним из следствий 2-го начала термодинамики.

Принимая активность металла в твердом состоянии равной единице, получают уравнение Нернста для электродной реакции $M^{z+} + ze^- = M^0$ в виде

$$\varphi_M = \varphi_M^{\circ} + (RT / zT) \ln a(M^{z+}). \quad (1.1)$$

При активности ионов $a(M^{z+}) = 1$, из уравнения (1.1) следует $\varphi_M = \varphi_M^{\circ}$.

Стандартным электродным потенциалом φ_M° называют скачок потенциала на границе раздела металл – раствор его соли с активностью ионов M^{z+} равной 1.

Коэффициент активности разбавленных растворов близок к единице и вместо активности можно использовать концентрацию. Уравнение Нернста в этом случае имеет вид

$$\varphi_M = \varphi_M^{\circ} + (RT/zF) \ln c(M^{z+}). \quad (1.2)$$

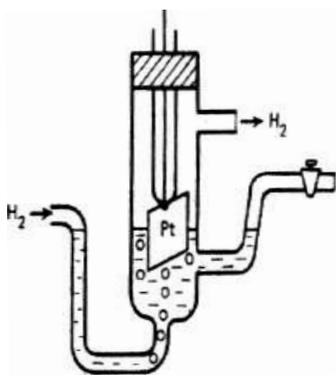


Рисунок 1.4 – Водородный электрод

Водородный электрод. Водородный электрод (рисунок 1.4) представляет собой покрытую платиновой чернью платиновую пластинку, насыщенную газообразным водородом, которая опущена в водный раствор кислоты.

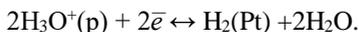
Водород, растворенный в платине, частично, под действием силовых полей атомов платины, диссоциирует на протоны и электроны:



В результате такая платиновая пластинка приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода:



Возникающий при этом потенциал зависит от активности ионов водорода в растворе и водорода в платине:



Активность водорода в платине пропорциональна давлению газообразного водорода. Количественно зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{H_2} = \varphi^{\circ}_{H_2} + (RT/zF) \ln a^2(H^+)/p(H_2),$$

где φ_{H_2} – потенциал водородного электрода, В;

$\varphi^{\circ}_{H_2}$ – стандартный потенциал водородного электрода, В;

R – газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;
 F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;
 $a^2(\text{H}^+)$ – активность ионов водорода, моль/дм³;
 $p(\text{H}_2)$ – давление газообразного водорода, Па.

Стандартным водородным электродом называют водородный электрод, в котором давление газообразного водорода поддерживается равным 101,3 кПа, а активность ионов водорода в растворе равна 1.

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль:

$$\varphi^{\circ}\text{H}_2 = 0.$$

При других активностях ионов водорода и условии, что $p(\text{H}_2) = 101$ кПа уравнение Нернста для водородного электрода принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{H}_2} &= (RT/F) \ln a(\text{H}^+), \text{ или с учетом, что } -\lg a(\text{H}^+) = \text{pH} \\ \varphi_{\text{H}_2} &= -2,303(RT/F) \text{pH}.\end{aligned}\tag{1.3}$$

Стандартный водородный электрод используется как электрод, относительно которого измерены потенциалы всех остальных электродов. Водородный электрод применяют в качестве индикаторного для определения pH среды в соответствии с уравнением (1.3). Для измерения электродных потенциалов собирают гальваническую цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

Стандартный электродный потенциал численно равен электродвижущей силе со знаком «+» или «-» гальванического элемента, составленного из стандартных водородного и исследуемого электродов. Измеренные стандартные электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы располагают в ряд в порядке убывания их числовых значений. Последовательность металлов, расположенных в порядке убывания (возрастания) значений электродных потенциалов, называют *электрохимическим рядом напряжений*.

Рядом напряжений широко пользуются для предсказания направления окислительно-восстановительных реакций, учитывая, что между свободной энергией Гиббса G и электродвижущей силой E существует взаимосвязь:

$$\Delta G = -nEF,\tag{1.4}$$

где n – число эквивалентов вещества в электрохимическом процессе;

F – число Фарадея.

Химическая реакция протекает самопроизвольно, если значение электродвижущей силы E° , вычисленное как разность окислительно-восстановительных потенциалов катодного и анодного процессов, положительно.

Наиболее активные металлы располагаются в начале ряда напряжений. Восстановительная активность металлов возрастает в направлении начала ряда, а окислительная способность их гидратированных ионов при этом

падает. Поэтому металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять водород из кислот. Металлы, стоящие в ряду напряжений до магния, могут вытеснять водород не только из кислот, но и из воды. Металлы способны вытеснять из растворов солей другие металлы, стоящие после них в ряду напряжений. Однако это имеет место только для металлов, расположенных в ряду напряжений после магния, так как активные металлы вытесняют водород из любых водных растворов.

В зависимости от свойств веществ, участвующих в электродных процессах, все электроды можно разделить на несколько типов.

Электроды первого рода. К этому типу электродов относятся все металлические электроды и водородный электрод. Условные обозначения таких электродов:

Металлические электроды: $\text{Me} | \text{Me}^{z+}$, например, $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$.

Водородный электрод: $(\text{Pt}) \text{H}_2 | \text{H}^+$.

Вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз. Общим для этих электродов является то, что в равновесии на электроде участвуют нейтральные атомы (или молекулы) и один вид катионов. Такие электроды являются *обратимыми* относительно катионов.

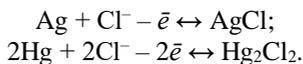
Электроды второго рода. Такие электроды состоят из трех фаз: металл покрыт слоем труднорастворимой соли этого металла, а в растворе, куда он опущен, находятся анионы, входящие в состав труднорастворимой соли.

Например:

Хлорсеребряный электрод: $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}$.

Каломельный электрод: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$.

Между твердой фазой и раствором возникают следующие равновесия:



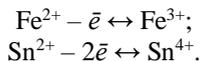
В отличие от электродов первого рода здесь в равновесиях участвуют *анионы*, т. е. электроды второго рода *обратимы* относительно анионов. Величина потенциала этих электродов зависит от концентрации анионов:

$$\varphi_{\text{Ag, AgCl, KCl}} = \varphi_{\text{Ag, AgCl, KCl}}^\circ + (0,059 / z) \lg C_{\text{Cl}^-} \quad (1.5)$$

Данные электроды в лабораторной практике используют в качестве *электродов сравнения*. Водородный электрод довольно сложен в изготовлении, и им трудно пользоваться при стандартных условиях. Поэтому практически удобнее измерять потенциалы различных электродов по отношению к хлорсеребряному или каломельному электроду. Их потенциалы по отношению к водородному электроду известны. Так, если

применять насыщенные растворы хлорида калия, потенциал хлорсеребряного электрода при 25 °С равен 0,22 В, а каломельного – 0,24 В.

Окислительно-восстановительные электроды представляют пластину или проволоку из благородного металла (чаще всего платины), погруженную в раствор, содержащий ионы одного элемента в разной степени окисления. Например: Pt/Fe³⁺, Fe²⁺; Pt/Sn⁴⁺, Sn²⁺. На поверхности платины происходит обмен электронами между ионами и устанавливаются равновесия:



Платина в процессе не участвует и играет роль переносчика электронов. Величина потенциала может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Sn}, \text{Sn}}^{+4, +2} = \varphi_{\text{Sn}, \text{Sn}}^{\circ +4, +2} + (0,059/z) \lg(C_{\text{ок}}/C_{\text{восст}}). \quad (1.6)$$

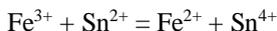
В этом уравнении $\varphi_{\text{Sn}, \text{Sn}}^{+4, +2}$ – окислительно-восстановительный потенциал; $\varphi_{\text{Sn}, \text{Sn}}^{\circ +4, +2}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; z – число электронов, участвующих в электродной реакции (для данной системы $z = 2$); $C_{\text{ок}}$ и $C_{\text{восст}}$ – концентрации ионов в высшей и низшей степенях окисления.

Из уравнения следует, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал – это потенциал электрода при $C_{\text{ок}} = C_{\text{восст}} = 1$.

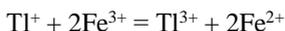
Величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует свойства окислителей и восстановителей, а именно:

- 1) чем выше величина φ° , тем более сильным окислителем являются ионы в высшей степени окисления;
- 2) чем ниже величина φ° , тем более сильным восстановителем являются ионы в низшей степени окисления.

Сравнивая значения φ° , можно сделать вывод, что ион MnO_4^- является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} , в то же время Sn^{2+} – более сильный восстановитель, чем Fe^{2+} . Располагая величинами φ° , можно предсказать, какие окислительно-восстановительные реакции могут протекать самопроизвольно. Так, реакция:



может протекать самопроизвольно. Реакция:



в прямом направлении протекать не может.

Ионообменный электрод представляет собой мембрану, в которой находятся ионы, способные обмениваться с ионами, содержащимися в растворе. Предположим, что мембрана содержит ионы M^+ , а в растворе есть ионы P^+ . В результате ионообменного процесса устанавливается равновесие:



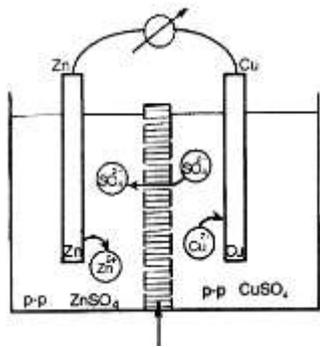
Индекс «м» указывает, что соответствующий ион находится в мембране, а «р» указывает на содержание в растворе. В результате установления равновесия на поверхности раздела мембрана – раствор возникает двойной электрический слой и определенный скачок потенциала. Величина потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Важнейшим среди электродов данного типа является *стеклянный электрод*. Он представляет собой тонкостенную колбу из специального стекла с впаянной в нее серебряной проволочкой. Электрод заполнен насыщенным раствором хлорида серебра в соляной кислоте 0,1 моль/дм³. На поверхности электрода устанавливается потенциал, величина которого пропорциональна рН раствора, электрод используется в паре с электродом сравнения, например, с хлорсеребряным электродом.

В настоящее время существует множество ионообменных электродов, каждый из которых избирательно реагирует на концентрацию в растворе определенного вида ионов (катионы металлов, анионы Cl^- , Br^- , NO_3^- и др.). Такие электроды называются *ионоселективными*.

1.2 Гальванические элементы

Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов (любого типа), погруженных в растворы электролитов (обычно это растворы солей металлов, из которых выполнены электроды), соединенных с помощью *солевого мостика* – стеклянной трубки, заполненной раствором хлорида калия. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов, проводит электрический ток.

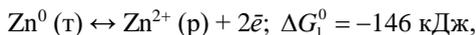
Работу химического источника тока удобно рассмотреть на примере элемента Даниэля – Якоби (рисунок 1.5). Элемент представляет собой



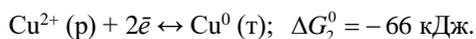
сосуда содержится раствор сульфата цинка $C_{ZnSO_4} = 1$ моль/л, в который опущена цинковая пластина. В другой части – раствор сульфата меди с концентрацией $C_{CuSO_4} = 1$ моль/л и соответственно медная пластина. При

замыкании полюсов элемента проводником (внешняя цепь) электроны переходят по нему с цинковой пластины на медную. Этот процесс сопровождается переходом ионов цинка с цинкового электрода в раствор.

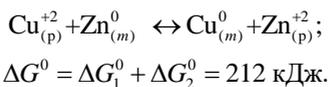
В результате растворения цинковой пластины увеличивается концентрация раствора сульфата цинка. На медном электроде наблюдается уменьшение концентрации сульфата меди перехода анионов SO_4^{2-} в первую часть и осаждения катионов Cu^{2+} на медной пластине. Эти процессы можно рассматривать как результат окислительно-восстановительной реакции. На цинковом электроде протекает полуреакция окисления



а на медном – полуреакция восстановления:



Следовательно, электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



Особенность осуществления окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе состоит в том, что электроны от восстановителя Zn^0 к окислителю Cu^{2+} переносятся по внешней цепи и могут совершать электрическую работу. Раствор в приэлектродном пространстве цинкового электрода обогащается ионами цинка, а медного электрода обедняется ионами меди. Вследствие этого сульфат-ионы перемещаются через пористую перегородку из раствора сульфата меди в раствор сульфата цинка (внутренняя цепь). Возникает замкнутый контур электрического тока.

В процессе работы гальванического элемента раствор ZnSO_4 обогащается ионами Zn^{2+} , а раствор CuSO_4 ионами SO_4^{2-} . Это обуславливает затруднение перехода в раствор ионов Zn^{2+} из-за отталкивания одноименных ионов. Оседание же Cu^{2+} на катоде будет тормозиться

Проводящий мостик

притяжением отрицательных ионов SO_4^{2-} . В результате произойдет сдвиг электронных потенциалов в сторону нуля (так называемая *концентрационная поляризация*). Предотвратить

Рисунок 1.5 – Гальванический элемент Даниэля – Якоби

данное явление позволяет выравнивание концентраций ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} за счет миграции их через пористую перегородку или по трубочке, заполненной электролитом (*электролитическому ключу*). В гальванических

элементах других типов может иметь место *водородная поляризация* вследствие выделения водорода.

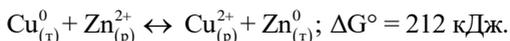
Например, в элементе Вольта: $(-)\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}(+)$ медный электрод в результате катодного процесса $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}^0$, покрывается тонким слоем водорода, препятствующим разряду ионов H^+ , отчего $E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})$ смещается в отрицательную сторону. Водородная поляризация устраняется введением веществ *деполяризаторов* (MnO_2 , O_2 , Ag_2O и т. д.).

Направление тока в цепи определяется направлением окислительно-восстановительной реакции, которое можно прогнозировать на основе 2-го начала термодинамики по изменению энергии Гиббса ΔG° .

Для элемента Даниэля – Якоби $\Delta G^\circ = -212$ кДж. Поскольку приращение энергии Гиббса реакции имеет отрицательный знак, восстановление ионов меди цинком идет самопроизвольно, цинковая пластина является анодом, а медная пластина – катодом источника тока. Приращение энергии Гиббса реакции позволяет рассчитать максимальную электрическую работу $W_{\text{эл}}$, которую можно получить с помощью данного источника. При растворении 1 моль Zn эта работа составит:

$$W_{\text{эл}} = \Delta G^\circ = -212 \text{ кДж.}$$

Элемент Даниэля – Якоби является примером обратимой гальванической цепи, так как при пропускании электрического тока от внешнего источника направление электрохимической реакции меняется на обратное:

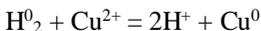


Приращение энергии Гиббса в этом процессе имеет положительный знак и протекание реакции окисления меди обуславливается работой внешнего источника.

Аналогично элементу Даниэля – Якоби на основе законов термодинамики можно рассматривать различные химические источники тока и прогнозировать их работу. Рассмотрим примеры других гальванических элементов.

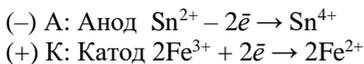
Пример 1.1 $(\text{Pt}) \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$

Процессы, протекающие в этом элементе:



Токообразующая реакция: $\text{H}_2 + \text{CuSO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$.

Пример 1.2 Pt | Sn(SO₄)₂, SnSO₄ || Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄ | Pt
 Процессы, протекающие в этом элементе:



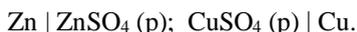
Токообразующая реакция: $\text{SnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{FeSO}_4$.

При записи гальванических цепей и уравнений реакций, протекающих в них, необходимо соблюдать правила, рекомендованные ИЮПАК (1953):

1 Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, производящую работу, а не потребляющую ее, поэтому ЭДС элемента целесообразно считать положительной величиной.

2 ЭДС элемента рассчитывают, вычитая из числового значения потенциала правого электрода (катода) числовое значение потенциала левого электрода (анода) (правило «правого плюса»). Поэтому схему элемента записывают так, чтобы левый электрод был отрицательным (протекает процесс окисления), а правый – положительным (протекает процесс восстановления).

3 Границу раздела между проводником I рода и проводником II рода обозначают одной чертой. Например, для границы металл – раствор



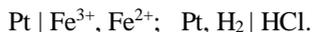
4 Границу раздела между двумя проводниками II рода изображают пунктирной чертой. Например, для растворов электролитов



5 Если на границе раздела двух проводников II рода используют электролитный мостик для элиминирования диффузионного потенциала, его обозначают двумя чертами



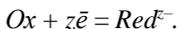
6 Компоненты одной фазы записывают через запятую



7 Уравнение электродной реакции записывают так, чтобы слева располагались вещества в окисленной (*Ox*) форме, а справа – в восстановленной (*Red*) форме:



В общем виде окислительно-восстановительную реакцию записывают так:



Исходя из принятых правил, гальванический элемент Даниэля – Якоби можно записать следующим образом: $Zn | ZnSO_4(p) \parallel CuSO_4(p) | Cu$

Электродвижущая сила гальванической цепи равна алгебраической сумме скачков потенциалов на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы.

В замкнутом гальваническом элементе Даниэля – Якоби имеются четыре границы фаз: границы $Zn | ZnSO_4(p)$ и $Cu | CuSO_4(p)$; граница $Zn | Cu$; граница $ZnSO_4(p) | CuSO_4(p)$. Электродвижущую силу элемента рассчитывают соответственно как алгебраическую сумму четырех слагаемых:

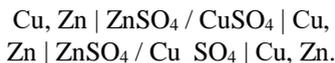
$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} + \varphi_k + \varphi_D,$$

где φ_{Cu} , φ_{Zn} – скачки потенциала, возникающие на границе фаз проводник I рода / проводник II рода (называют электродными потенциалами и в общем случае обозначают φ_m);

φ_k – скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух проводников I рода (называют контактным потенциалом);

φ_D – скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух проводников II рода (*диффузионный потенциал*).

Контактный потенциал на границе раздела металлов $Cu | Zn$ составляет $\varphi_k = 0,033$ В. Для устранения влияния контактного потенциала на измерение ЭДС электрохимическую цепь собирают таким образом, чтобы она заканчивалась металлами одной и той же природы. В элементе Даниэля – Якоби с этой целью к цинковому электроду присоединяют медный провод или к медному цинковый:



Собранную таким образом гальваническую цепь называют правильно разомкнутой. Обычно, специально не оговаривая, предполагают, что оба вывода (полюса) элемента сделаны из одного и того же металла.

Диффузионный потенциал φ_D возникает вследствие различий в скоростях диффузии катионов и анионов. Так, например, в цепи:



где $C(HCl) = 0,1$ моль/л, $C(KCl) = 0,1$ моль/л, коэффициент диффузии иона водорода больше коэффициента диффузии иона хлора $D(H^+) > D(Cl^-)$, а

коэффициенты диффузии ионов калия и хлора почти одинаковые: $D(K^+) \approx D(Cl^-)$. В результате диффузионный поток HCl создает в пограничном слое раствора хлорида калия избыток положительных зарядов, а в пограничном растворе соляной кислоты – избыток отрицательных зарядов. Диффузионный потенциал для рассматриваемой границы раздела $\varphi_D = 0,0028$ В. Диффузионный потенциал не является равновесным, но в обычных условиях остается приблизительно постоянным в течение длительного периода. Для устранения влияния диффузионного потенциала на ЭДС элемента используют солевой мостик. Между проводниками II рода гальванического элемента помещается промежуточный концентрированный раствор электролита. Электролит подбирается так, чтобы коэффициенты диффузии катионов и анионов были близки (чаще всего KCl, NH_4NO_3).

Электродвижущей силой (ЭДС) E называется разность электродных потенциалов в разомкнутом гальваническом элементе. ЭДС всегда является величиной положительной.

Чтобы рассчитать величину ЭДС, необходимо вычислить по уравнению Нернста потенциалы обоих электродов и вычесть из потенциала положительного электрода величину более отрицательного потенциала: $E = \varphi^+ - \varphi^-$.

Приведем примеры расчета ЭДС для двух гальванических элементов, рассмотренных ранее.

Пример 1.3 Пусть концентрация ионов меди в растворе сульфата меди равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, а рН раствора серной кислоты равен трем. Тогда:

$$\varphi_{Cu, Cu}^{2+} = +0,34 + (0,059/2) \lg 10^{-2} = 0,34 - 0,059 = 0,281 \text{ В};$$

$$\varphi_{H, H}^+ = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В};$$

$$E = 0,281 - (-0,177) = 0,458 \text{ В}.$$

Пример 1.4 Предположим, что $C_{Sn}^{+4} = 0,05$ моль/дм³; $C_{Sn}^{+2} = 0,005$ моль/дм³; $C_{Fe}^{3+} = 0,002$ моль/дм³; $C_{Fe}^{2+} = 0,02$ моль/дм³.

По таблице стандартных окислительно-восстановительных потенциалов находим:

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^{\circ} = +0,77 \text{ В};$$

$$\varphi_{Sn^{4+}, Sn^{2+}}^{\circ} = +0,15 \text{ В};$$

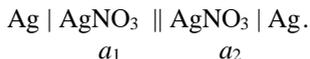
$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = 0,77 + (0,059/1) \lg(0,002/0,02) = 0,77 - 0,059 = 0,711 \text{ В};$$

$$\varphi_{Sn^{4+}, Sn^{2+}} = 0,15 + (0,059/2) \lg(0,05/0,005) = 0,15 + 0,029 = 0,179 \text{ В};$$

$$E = 0,711 - 0,179 = 0,532 \text{ В}.$$

Концентрационные элементы

Примером концентрационного элемента может служить цепь, составленная из двух серебряных электродов:



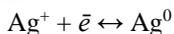
Концентрационными гальваническими элементами называют электрохимические цепи, состоящие из двух одинаковых электродов, отличающихся друг от друга активностями веществ, принимающих участие в потенциалоопределяющей реакции. Концентрационные цепи широко используют для определения pH, коэффициентов активности ионов, растворимости труднорастворимых электролитов.

Пусть в цепи из двух серебряных электродов активность нитрата серебра слева меньше активности справа: $a_1 < a_2$. Электродные потенциалы в соответствии с уравнением Нернста равны:

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi^\circ_{\text{Ag}} (RT/zF) \ln a(\text{Ag}^+),$$

где $a(\text{Ag}^+)$ – активность ионов Ag^+ .

Так как металл обоих электродов один и тот же, стандартные потенциалы $\varphi^\circ_{\text{Ag}}$ левого и правого электродов равны. Вследствие различия активностей ионов металла в растворе степень смещения равновесия потенциалоопределяющей реакции



для правого и левого электродов неодинакова. Правый электрод имеет более положительный заряд, чем левый. Электродвижущая сила цепи

$$E = \varphi_2 - \varphi_1. \quad (1.7)$$

Подставляя в (1.7) уравнение Нернста для φ_1 и φ_2 , получаем:

$$E = (RT/zF) \ln(a_2/a_1). \quad (1.8)$$

Из уравнения (1.8) следует, что ЭДС концентрационного гальванического элемента определяется логарифмом отношения активности ионов. Это отношение обычно изменяется не больше чем на два-три порядка. Поэтому ЭДС цепей такого типа не превышает 0,2–0,3 В.

При замыкании электродов на внешнюю цепь электроны с левого электрода переходят на правый. Для восстановления равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье на левом электроде металл растворяется, а на правом – выделяется. В результате активность ионов (a_2) в правом приэлектродном пространстве уменьшается, а в левом (a_1) возрастает. Когда активности окажутся равными ($a_1 = a_2$), ЭДС цепи станет равным нулю.

Концентрационные цепи могут быть составлены также из двух электродов II рода (с различной концентрацией хорошо растворимого

электролита), двух газовых электродов (например, водородных с различным давлением газообразного водорода) и др.

Для разбавленных растворов вместо отношения активностей при расчете ЭДС концентрационного элемента можно использовать соотношение концентраций:

$$E = (RT/zF) \ln (C_2/C_1). \quad (1.9)$$

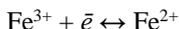
Если концентрации электролитов известны, то, используя уравнение (1.9), можно вычислить ЭДС концентрационной цепи. Расчетные значения ЭДС хорошо согласуются с измеренными экспериментально. Такое соответствие указывает на справедливость основных положений теории возникновения электродных потенциалов.

Окислительно-восстановительные системы. Скачок потенциала на электроде может возникать в результате окислительно-восстановительной реакции (ОВ), протекающей в приэлектродном пространстве.

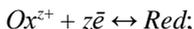
Окислительно-восстановительными системами называют электрохимические системы, содержащие окисленную и восстановительную форму одного и того же вещества или нескольких веществ.

В зависимости от механизма окисления – восстановления разнообразные ОВ-системы можно разделить на два типа:

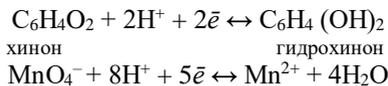
1-й – ОВ-системы, в которых окислительно-восстановительный процесс связан с передачей только электронов, например:



или в общем виде



2-й – ОВ-системы, в которых окислительно-восстановительный процесс связан не только с передачей электронов, но и протонов, например:



или в общем виде



Инертный металл в сочетании с ОВ-системой называют окислительно-восстановительным или редокс-электродом (от лат. *reduction* – восстановление, *oxidation* – окисление), а возникающий на этом электроде потенциал называют *окислительно-восстановительным* или *редокс-потенциалом*.

Инертный металл принимает лишь косвенное участие в потенциалоопределяющей реакции, являясь посредником в передаче электронов от восстановительной формы вещества *Red* к окисленной *Ox*.

Окислительно-восстановительный потенциал зависит от донорно-акцепторных свойств ОВ-системы, ее состава, а для систем 2-го типа – и от активности ионов водорода в растворе.

1.3 Промышленные источники тока

Химические источники энергии можно разделить на два типа: *однократного действия* – *элементы* и *многократного действия* – *аккумуляторы*. Элементы применяют в виде полностью герметизированных *сухих батарей* или *наливных*, в которые для использования надо заливать воду или электролит. Наиболее распространены сухие элементы и батареи на их основе.

Сухие элементы. Недостатком элемента Даниэля – Якоби и ему подобных является наличие жидких растворов, которые могут вытекать и попадать на окружающие предметы. Поэтому такие элементы в настоящее время используют только в лабораторных условиях. Сухой элемент (электрическая батарейка) широко используется для питания радиоприемников, фонарей, наручных часов и т. д. Его удобство состоит в том, что все составные части – твердые или пастообразные вещества. Схема сухого элемента представлена на рисунке 1.6.

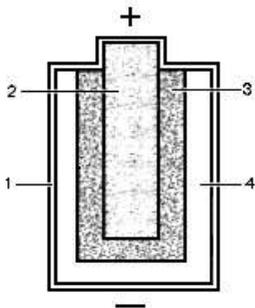
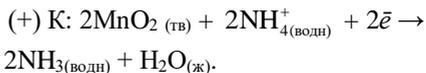
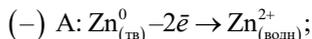
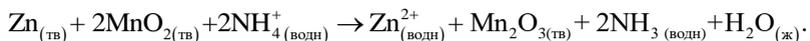


Рисунок 1.6 – Схема сухого элемента

Анодом в сухом элементе служит цинковая оболочка 1, а катодом – смесь оксида марганца (IV) и угольной крошки 3, в которую погружен токосъемник – графитовый стержень 2. Электролитом служит пастообразная смесь хлоридов аммония и цинка 4. При работе элемента происходят следующие процессы:



Суммарная токообразующая реакция:



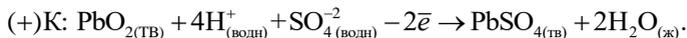
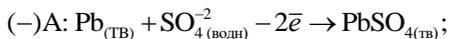
ЭДС сухого элемента составляет 1,25–1,50 В.

Недостатком сухих элементов является ограниченный срок хранения (1–2 года), причиной которого является так называемый *саморазряд*, понижающий емкость, т. е. количество энергии, которое может запасти или отдать источник

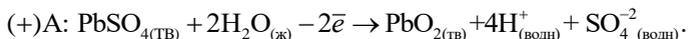
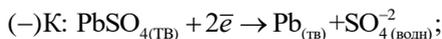
тока, и разность потенциалов. Напряжение или разность потенциалов элемента всегда ниже ЭДС и зависит от величины разрядного тока.

Аккумуляторы. Описанные выше источники тока, которые после разрядки или израсходования одного из веществ нельзя использовать повторно, называются *первичными элементами*. Аккумуляторы называются *вторичными элементами*, т. к. могут эксплуатироваться в течение длительного времени благодаря возможности перезарядки, в ходе которой происходит регенерация реагентов. Рассмотрим два вида аккумуляторов.

Свинцовый аккумулятор. Заряженный свинцовый аккумулятор состоит из свинцовых анодов и катодов в виде решетки, заполненной оксидом свинца (IV). В качестве электролита используется 30%-й раствор серной кислоты (плотность 1,275 г/см³). При разрядке аккумулятор работает как обычный гальванический элемент и является источником постоянного тока. На электродах происходят следующие процессы:

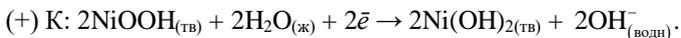


В ходе разряда пластины покрываются слоем сульфата свинца, а концентрация раствора серной кислоты уменьшается. Напряжение заряженного аккумулятора составляет 1,95–2,15 В и при разряде постепенно уменьшается. Когда концентрация серной кислоты уменьшается до 18–20 %, производят заряд аккумулятора. Для этого его подключают к источнику постоянного тока и проводят процесс электролиза. При этом электродные реакции протекают в обратном направлении, а именно:

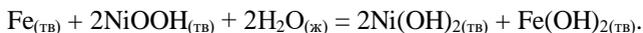


В процессе заряда концентрация серной кислоты увеличивается, а пластины приходят в исходное состояние, после чего может производиться разряд аккумулятора.

Железо-никелевый аккумулятор. Анодами служат железные пластины, а катоды представляют собой никелевые или железные пластины, на которые нанесена активная масса, содержащая гидроксид никеля (III) – Ni(OH)₃ или NiOOH. Электролит – водный раствор KOH. Напряжение заряженного аккумулятора составляет 1,37–1,41 В. При разрядке происходят следующие процессы:



Токообразующая реакция:

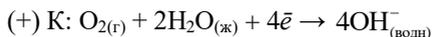


Из уравнения следует, что при разрядке концентрация электролита не изменяется. Затем, пропуская постоянный электрический ток, заставляют реакции протекать в обратном направлении – происходит заряд аккумулятора.

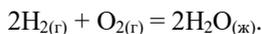
Топливный элемент. В топливном элементе протекает реакция окисления топлива или продуктов его переработки (водорода, оксида углерода, водяного газа и др.) кислородом. Выделяющаяся энергия непосредственно превращается в постоянный электрический ток. Коэффициент использования топлива составляет свыше 80 %, в то время как обычные тепловые установки, используемые для получения электроэнергии, характеризуются коэффициентами 30–35 %.

Рассмотрим в качестве примера водородно-кислородный элемент, схема которого приведена на рисунке 1.7.

Газообразные водород и кислород пропускают через пористые угольные электроды (1) в концентрированный раствор щелочи (2). Чтобы понизить энергию активации процессов окисления водорода и восстановления кислорода, электроды покрыты специальными катализаторами. На электродах протекают следующие процессы:



или суммарно:



Топливные элементы – перспективные источники энергии будущего. На американских космических кораблях использовались водородно-кислородные элементы, причем за счет образующейся в элементе воды пополнялись запасы питьевой воды для космонавтов.

1.4 Электролиз

При прохождении электрического тока через металлы (проводники I рода) химические реакции не происходят и металлы остаются

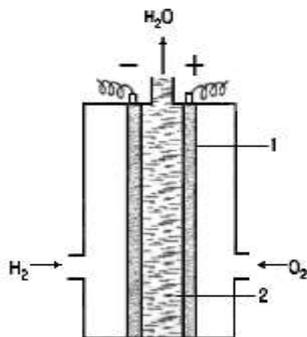


Рисунок 1.7 – Схема топливного элемента

неизменными. Если же электрический ток проходит через расплав или раствор электролита (проводники II рода), на границе электролит – металлический проводник (электрод) происходят различные химические реакции (электролиз) и образуются новые соединения.

Электролизом называется совокупность процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

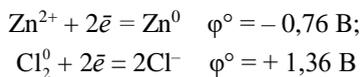
При электролизе катионы перемещаются к отрицательному электроду (катоде), а анионы – к положительному (аноду). При этом, однако, не всегда катионы и анионы электролита разряжаются, принимая или отдавая электроны. Часто в реакциях электролиза принимает участие растворитель-электролит, например вода.

Принципиальное различие между реакциями в гальваническом элементе и электролизере заключается только в их направлении и самопроизвольности. В замкнутой цепи гальванического элемента электрохимическая реакция протекает самопроизвольно, а в электролизере – только под воздействием электрического тока внешнего источника.

Следует обратить внимание на название электродов: в гальваническом элементе отрицательный электрод – *анод*, а положительный – *катод*; в электролизере, наоборот, отрицательный электрод – *катод*, а положительный – *анод*. При этом следует помнить, что термины «отрицательный» и «положительный» всегда относятся к полюсам источника тока, именно так они и обозначают электроды электролизера. Общее в этих процессах состоит в том, что как в гальваническом элементе, так и в электролизере на отрицательном электроде создается избыток электронов, а на положительном – их недостаток. На катоде ионы или молекулы восстанавливаются под действием электронов, на аноде частицы окисляются, отдавая свои электроны электроду.

В электролизере катионы (M^{n+}) перемещаются к катоду (–), а анионы (A^{n-}) – к аноду (+).

Напряжением разложения электролита при электролизе называется минимальное напряжение (внешняя ЭДС), которое нужно приложить к электродам. Например, для раствора хлорида цинка при стандартных условиях:



и напряжение разложения равно (по абсолютной величине) сумме стандартных электродных потенциалов обоих электродов: $0,76 + 1,36 = 2,12$ В, т. е. напряжение разложения не может быть ниже ЭДС соответствующего гальванического элемента.

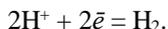
Напряжение разложения составляется из потенциалов двух электродов – потенциалов разряжения ионов.

Потенциал разряжения катиона иногда называют *потенциалом осаждения* металла. Это тот минимальный потенциал, который должен быть приложен к электроду для того, чтобы катион потерял заряд, и произошло осаждение металла. Для некоторых ионов (Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+}) потенциал осаждения близок к электродному потенциалу, для других же ионов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) потенциалы осаждения значительно превышают электродные потенциалы металлов – для электролиза необходимо определенное перенапряжение.

Различают *электролиз растворов* и *электролиз расплавов*. Электролиз растворов подразделяют на *электролиз с инертными электродами* и *электролиз с растворимым анодом*. Инертными могут быть металлические (Pt , Au) и неметаллические (графит) электроды. В качестве растворимых используют аноды из Cr , Ni , Cd , Zn , Ag , Cu и др.

Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации, например Ni и Fe в щелочном растворе, Pb в H_2SO_4 .

Электролиз растворов с инертными электродами. При электролизе водных растворов электролитов часто вместо металла на катоде выделяется не металл, а водород. В кислых средах водород образуется по реакции:



В нейтральных и щелочных средах водород образуется по реакции с участием молекул воды:



Такие катионы, как Na^+ или K^+ , в водном растворе вообще не разряжаются, а выделяется водород.

Катионы могут быть сгруппированы по способности разряжаться в ряд от неразряжающихся до легко разряжающихся. При этом изменяются и продукты электролиза. Для некоторых катионов возможно одновременное образование металла и водорода.

Ниже даны катионы в порядке понижения трудности их разряжения и продукты электролиза:

Катионы	Продукты электролиза
Li^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , H^+ (перенапр.)	H_2
Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , H^+ (pH 7)	$\text{Me} + \text{H}_2$
Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , H^+ (pH 0)	$\text{Me} + \text{H}_2$
Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+}	Me

Различное положение водорода в этом ряду объясняется следующими причинами. Положение водорода между свинцом и медью соответствует численным значениям стандартных электродных потенциалов при условии

$C_M^{n+} = C_H^+ = 1$ моль/л, т. е. при $pH = 0$. Положение водорода между железом и кобальтом соответствует электродному потенциалу водорода в воде при $pH = 7$ ($\varphi_{H/H^+}^\circ = -0,414$ В). При этих условиях из растворов могут быть осаждены все металлы, значение φ° которых больше, чем $-0,414$ В. Однако на практике кроме кобальта, никеля, олова и свинца из водных растворов удается осадить также цинк, хром и железо. Это объясняется тем, что выделение на катоде газообразного водорода затрудняется перенапряжением водорода.

Таким образом, в ряду катионов от Li^+ до Al^{3+} металл не образуется, а при электролизе выделяется водород за счет восстановления воды. В ряду катионов от Mn^{2+} до Pb^{2+} при электролизе образуются одновременно металл и водород, и, наконец, в ряду $Cu^{2+} - Au^{3+}$ образуется только металл.

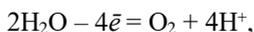
Следовательно, чем левее (ближе к началу) стоит металл в ряду стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений), тем труднее выделить этот металл электролизом водного раствора.

Если к раствору, содержащему несколько катионов, приложить постепенно возрастающее напряжение, то электролиз начинается тогда, когда достигается потенциал осаждения катиона с самым высоким электродным потенциалом (наиболее положительным). При электролизе раствора, содержащего ионы цинка ($\varphi^\circ = -0,76$ В) и меди ($\varphi^\circ = +0,34$ В), на катоде вначале выделяется медь, и лишь после того, как почти все ионы Cu^{2+} разрядятся, начнет выделяться цинк. Таким образом, если в растворе одновременно содержатся различные катионы, то при электролизе их можно выделить последовательно в соответствии со значениями их электродных потенциалов. При этом предполагается, что перенапряжение выделения металлов для них примерно одинаково и невелико.

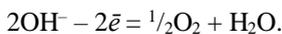
Что касается *потенциалов разряджения анионов*, то здесь картина намного сложнее из-за способности воды участвовать в процессе электролиза.

В общем случае можно сказать, что на аноде сначала разряжаются анионы с самым низким потенциалом (наименее положительные). Если раствор содержит ионы Cl^- ($\varphi^\circ = 1,36$ В), Br^- ($\varphi^\circ = 1,09$ В) и I^- ($\varphi^\circ = 0,54$ В), то сначала будет образовываться йод, затем бром и, наконец, хлор. Фторид-ионы в водном растворе вообще разряжаться не могут ($\varphi^\circ = 2,87$ В).

Большинство кислородсодержащих анионов (кроме ацетат-иона) в водном растворе не разряжаются, вместо них в кислотных и нейтральных растворах происходит разложение воды:



а в щелочных растворах – разрядка гидроксид-ионов:



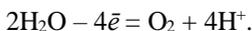
Анионы по их способности разряжаться при электролизе водных растворов располагаются в следующем ряду от неразряжающихся в водном растворе анионов кислородсодержащих кислот типа SO_4^{2-} , NO_3^- до легкоразряжающихся:

Анионы	Продукты электролиза
SO_4^{2-} , NO_3^- и др., OH^-	O_2
F^-	O_2
Cl^- , Br^- , I^-	Cl_2 (ClO^- , ClO_3^-), Br_2 , I_2 (+ O_2)
S^{2-}	S , SO_2 (+ O_2)

Таким образом, можно сформулировать следующие основные *правила электролиза водных растворов электролитов с нерастворимыми электродами*:

1 Из анионов электролитов в первую очередь разряжаются на аноде анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , S^{2-} и т. д.).

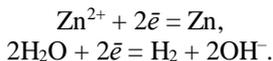
2 Анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и т. д.) в присутствии воды не разряжаются, вместо них окисляется вода по реакции:



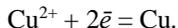
3 Активные металлы, расположенные в ряду напряжений до Al (включительно) на катоде не восстанавливаются, вместо них восстанавливается вода:



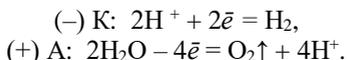
4 Металлы, расположенные в ряду напряжений после алюминия, но до водорода, восстанавливаются на катоде наравне с молекулами воды:



5 Металлы, имеющие положительное значение электродного потенциала восстанавливаются на катоде в первую очередь:



Например, при электролизе серной кислоты (графитовые электроды) происходят следующие процессы:

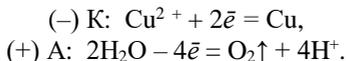


Суммарное уравнение:

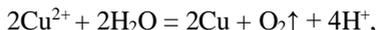


таким образом при электролизе раствора серной кислоты водород и кислород выделяются за счет разложения молекул воды. Продукты электролиза: водород и кислород.

Электролиз раствора сульфата меди:



Суммарное уравнение:



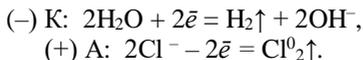
или



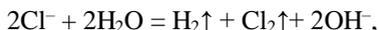
Продукты электролиза: медь, кислород и серная кислота.

Возможность разряжения аниона зависит от его концентрации. Так, продукты электролиза концентрированного и разбавленного растворов NaCl – хлор и кислород соответственно.

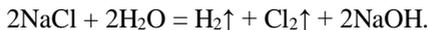
Электролиз разбавленного раствора хлорида натрия проходит без разряжения ионов Cl^- (и соответственно ионов Na^+), т. е. происходит разложение воды. По мере повышения концентрации соли на аноде вместе с кислородом начинается выделение хлора и в концентрированных растворах образуется хлор (с примесью кислорода):



Суммарное уравнение:

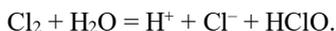


или



Продукты электролиза: водород, хлор и гидроксид натрия.

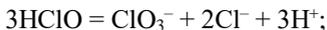
В случае выделения хлора при электролизе растворов хлоридов на основной процесс образования хлора накладываются реакции взаимодействия хлора с водой (гидролиз) и последующих превращений образующихся веществ. Гидролиз хлора проходит с образованием слабой хлорноватистой кислоты и хлорид-ионов (соляная кислота):



Хлорноватистая кислота с образующейся при электролизе щелочью (точнее, $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) дает в качестве продукта гипохлорит натрия NaClO . В щелочной среде суммарное уравнение реакции имеет вид:



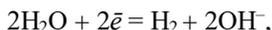
При повышенных температурах (кипение воды) гидролиз хлора проходит с образованием хлорат-иона. Возможные уравнения реакций:



В щелочной среде суммарное уравнение имеет вид:

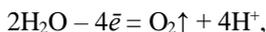


Электролиз с диафрагмой. При электролизе разбавленного раствора хлорида натрия к катоду перемещаются ионы Na^+ , но выделяется водород:



а также концентрируется раствор гидроксида натрия.

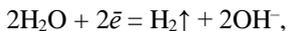
К аноду перемещаются хлорид-ионы, но из-за их низкой концентрации в основном образуется не хлор, а кислород:



а также концентрируется раствор соляной кислоты.

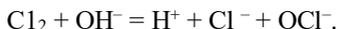
Если электролиз проводится в химическом стакане или другом подобном сосуде, растворы щелочи и кислоты смешиваются и электролиз сводится к образованию водорода и кислорода за счет разложения воды. Если же анодное и катодное пространства разделить перегородкой (диафрагмой), пропускающей ионы-переносчики тока, но препятствующей смешению приэлектродных растворов, то можно в качестве продуктов электролиза получить растворы кислоты и щелочи.

При электролизе раствора хлорида натрия гидроксид-ионы, образовавшиеся на катоде по реакции



сразу же начинают участвовать в переносе электричества и вместе с ионами Cl^- перемещаются к аноду, где оба иона разряжаются и образуется смесь кислорода и хлора. Поэтому выход хлора падает. Если анод изготовлен из угля (графита), то он окисляется кислородом и образуются оксиды углерода

CO и CO₂, загрязняющие хлор. Далее хлор, образующийся на аноде, взаимодействует с гидроксид-ионами:

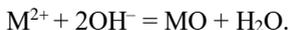


Образование гипохлорит-ионов – также нежелательный процесс (если получение раствора гипохлорита натрия не является целью). Всех этих нежелательных последствий удастся избежать, если пользоваться диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространства и задерживающей ионы OH⁻, но пропускающей ионы Cl⁻. Наконец, диафрагма препятствует диффузии газов и позволяет получить более чистый водород.

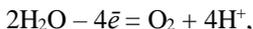
Если в растворе содержится несколько анионов, предсказать последовательность их разрядки на аноде сложнее, чем катионов, однако соблюдается правило, что в первую очередь разряжается анион, характеризующийся самым низким значением потенциала.

Электролиз растворов с растворимым анодом возможен тогда, когда металл легче отдает электроны, чем ионы Cl⁻, OH⁻ или молекулы воды. Например, на медном аноде в растворе хлорида или сульфата меди, хлор или кислород не выделяются, а происходит переход в раствор ионов Cu²⁺. Одновременно на катоде те же ионы разряжаются и осаждаются металлическая медь. Таким образом, электролиз с растворимым анодом сводится к переносу меди с анода на катод.

Реакция на аноде в большинстве случаев усложняется многочисленными побочными и часто нежелательными процессами. Например, образующиеся ионы могут образовывать оксиды, гидроксиды и их пленки:



На аноде возможно также выделение кислорода:



который может участвовать в разных реакциях электролитической системы.

При образовании газообразных продуктов, особенно кислорода, в большинстве случаев потенциалы разложения не соответствуют электродным потенциалам из-за высоких значений перенапряжения. *Перенапряжением называют разность между реальным напряжением разложения и теоретически рассчитанным из электродных потенциалов ЭДС соответствующей реакции.* Особенно сильно влияют на величину перенапряжения природа выделяющегося вещества (для хлора, брома и йода перенапряжение очень незначительно) и материал электрода. Ниже приведены данные по перенапряжению при выделении водорода и кислорода на различных катодах и анодах:

Электрод	Перенапряжение, В	
	Водород	Кислород
Pt череная	0,00	0,2–0,3
Pt блестящая	0,1	0,4–0,5
Fe	0,1–0,2	0,2–0,3
Ni	0,1–0,2	0,1–0,3
Cu	0,2	0,2–0,3
Pb	0,4–0,6	0,2–0,3

Перенапряжение зависит также от формы электродов, состояния их поверхности, плотности тока, температуры раствора, интенсивности перемешивания раствора и других факторов.

Перенапряжение водорода на железе равно $\sim 0,1$ В, а кислорода на том же материале $\sim 0,3$ В. Следовательно, перенапряжение при электролизе на железных электродах составит $0,1 + 0,3 = 0,4$ В. Сумма этого значения и теоретически вычисленного составит минимальное значение напряжения разрядки соответствующего электролита.

Отношение к перенапряжению двойственное. С одной стороны, перенапряжение приводит к повышенному расходу электроэнергии, с другой стороны, благодаря перенапряжению удается осадить из водных растворов многие металлы, которые по значениям их стандартных электродных потенциалов осаждаются не должны. Это Fe, Pb, Sn, Ni, Co, Zn, Cr. Именно благодаря перенапряжению, а также влиянию концентрации раствора на электродный потенциал, возможны электролитическое хромирование и никелирование железных изделий, а на ртутном электроде удается осадить из водного раствора даже натрий. Разрядение в водном растворе ионов Cl^- , а не OH^- в растворах с высокой концентрацией электролита также объясняется перенапряжением кислорода. Однако этого перенапряжения оказывается недостаточно, чтобы произошло разрядение ионов F^- и выделение свободного фтора. На величину перенапряжения влияют многие другие кинетические факторы: скорости переноса частиц к электродам и отвода продуктов электролиза, скорость процесса разрушения гидратных и других оболочек разряжающихся ионов, скорость соединения атомов в двухатомные газовые молекулы и т. п.

1.5 Законы Фарадея

Между массой превращенного при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества существует связь, которая находит отражение в двух законах Фарадея.

I закон Фарадея. Для любого данного электродного процесса масса превращенного вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$m = kQ, \quad (1.10)$$

где m – масса превращенного вещества, г;

k – электрохимический эквивалент вещества, выражающий число граммов его, превращенное одним кулоном электричества.

Q – количество электричества (Кл), равное произведению силы тока (I , А) на время (t , с);

II закон Фарадея. При пропускании равного количества электричества через растворы разных электролитов масса каждого из веществ, претерпевающих превращение, пропорциональна его химическому эквиваленту

$$m_1 : m_2 : m_3 \dots = m_{э1} : m_{э2} : m_{э3} \dots$$

где $m_{э}$ – эквивалентная масса вещества.

Если масса одного из превращенных веществ при прохождении определенного количества электричества оказалась равной его эквивалентной массе ($m_1 = m_{э1}$), то и для других веществ окажутся справедливыми равенства $m_2 = m_{э2}$, $m_3 = m_{э3}$ и т. д.

Таким образом, для превращения одной эквивалентной массы любого вещества требуется одно и то же количество электричества, называемое постоянной Фарадея F (96494 Кл/моль). Постоянная Фарадея – это заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов (т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ электронов или однозарядных ионов).

Второй закон Фарадея можно также записать следующим способом: *для разряда одного моль ионов на электроде через раствор необходимо пропустить столько фарадеев электричества, сколько элементарных зарядов имеет данный ион.*

На основании II закона Фарадея можно сделать вывод, что

$$k = m_{э}/F. \quad (1.11)$$

Из соотношений (1.10) и (1.11) вытекает объединенное уравнение законов Фарадея:

$$m = (m_{э}/F)Q = (m_{э}/F)It. \quad (1.12)$$

Им часто пользуются для различных расчетов в электрохимии. В частности, на законах Фарадея основан самый точный способ измерения количества электричества, прошедшего через цепь. Он заключается в определении массы вещества, выделившегося при электролизе на электроде. Для этого служат приборы, называемые кулонометрами. В лабораторной практике используется медный кулонометр, в котором электролизу подвергается подкисленный раствор CuSO_4 с медными электродами. Важно, чтобы в кулонометре на электроде происходила только одна электрохимическая

реакция и полученный продукт был доступен точному количественному определению. Например, все количество электричества, проходящее через медный кулонометр, расходуется на перенос меди с анода на катод, где ее масса определяется гравиметрическим методом.

В исследовательских целях пользуются серебряным кулонометром или газовым, в котором измеряют объем смеси ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$), полученной электролизом водного раствора КОН.

Использование кулонометров дает возможность определить долю полезно затраченного тока (т. е. тока, израсходованного на получение полезного продукта), которая характеризуется выходом по току. Выход по току – это отношение фактически полученного при электролизе вещества к теоретически рассчитанному. Обычно выход по току η выражается в процентах:

$$\eta = (m_{\text{практ}}/m_{\text{теорет}}) \cdot 100 \%. \quad (1.13)$$

Можно иначе подойти к расчету η . Если по фактически выделенной массе вещества определить на основе (1.12) количество полезно затраченного электричества Q' , то η выразится как отношение полезного электричества к его общему количеству, прошедшему через цепь:

$$\eta = (Q'/Q) \cdot 100 \%. \quad (1.14)$$

Законы Фарадея утвердили представление об атомистической природе электричества. Эти представления легли в основу расчета важнейшей константы – постоянной Авогадро. Связь между постоянными Фарадея F , Авогадро N_A и зарядом электрона e следует из соотношения:

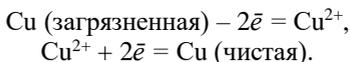
$$F/e = N_A. \quad (1.15)$$

Применение электролиза. Электролиз широко применяется в различных отраслях промышленности. В химической промышленности электролизом получают такие важные продукты, как хлор и щелочи, хлораты и перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, перманганат калия, органические соединения, химически чистые водород, кислород, фтор и ряд других ценных продуктов.

Электролиз применяют во многих отраслях машиностроения, радиотехники, электронной и полиграфической промышленности для нанесения тонких покрытий металлов на поверхность изделий для защиты их от коррозии, придания декоративного вида, повышения износостойкости, жаростойкости, получения металлических копий. Несмотря на большое разнообразие электролитов, электродов, электролизеров, имеются общие проблемы технического электролиза. К ним следует отнести перенос зарядов, тепла, массы, распределение электрических полей. Для ускорения процесса переноса целесообразно увеличивать скорости всех потоков и

применять принудительную конвекцию. Электродные процессы могут контролироваться путем измерения предельных токов.

Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов (*электрорафинирование*). При электрорафинировании меди в электролизер помещают в качестве анода пластины из очищаемой меди (катод – пластины из электролитически ранее очищенной меди). На аноде и катоде протекают процессы соответственно:



При электрорафинировании меди загрязнения из более благородных металлов, например Ag или Au, в раствор не переходят и собираются на дне электролизера. Загрязнения из менее благородных металлов (Pb, Fe, Zn), как и сама медь, переходят в раствор, но на катоде не осаждаются и поэтому не загрязняют осаждающуюся на нем медь. Кроме меди в качестве растворимых анодов можно применять никель, кадмий, алюминий и другие металлы.

Электролиз с растворимым анодом используется в гальванотехнике для покрытий одних металлов тонкими слоями других (*гальваностегия*). При этом покрываемые металлом изделия являются при электролизе катодом, а в качестве анода используется металл покрытия. Технологически это очень удобно, так как концентрации ионов (солей) в электролитном растворе не изменяются. Электрохимическим способом наносят декоративные, коррозионностойкие, упрочняющие поверхность (хромирование) покрытия. При помощи покрытий восстанавливают размеры деталей (ремонт). Чтобы покрытие прочно держалось, поверхность металла перед нанесением покрытия тщательно очищают (шлифуют, полируют) и обезжиривают (обрабатывают горячим раствором соды, протирают мелом в смеси со щелочью и т. д.). Для удаления оксидов поверхность металла протравливают 15–20%-м раствором серной кислоты 10–15 мин. Для окончательного удаления пленки оксида деталь очищают *декапированием*, подключая перед гальванизацией на короткое время к аноду. Наилучшее сцепление покрытия с поверхностью металла обеспечивают мелкокристаллические покрытия. Регулируют структуру покрытия подбором состава электролита и режимов электролиза.

Электролиз в гидрометаллургии является одной из стадий переработки металлосодержащего сырья, обеспечивающей получение товарных металлов.

В цветной металлургии электролиз используется для извлечения металлов из руд и их очистки. Электролизом расплавленных сред получают алюминий, магний, титан, цирконий, уран, бериллий и др.

Для рафинирования (очистки) металла электролизом из него отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При пропускании тока металл, подлежащий очистке, подвергается анодному растворению, т. е. переходит в раствор в виде катионов. Затем эти катионы металла разряжаются на катоде, благодаря чему образуется компактный осадок уже чистого металла. Примеси, находящиеся в аноде, либо остаются нерастворимыми, либо переходят в электролит и удаляются.

Гальванотехника – область прикладной электрохимии, занимающаяся процессами нанесения металлических покрытий на поверхность как металлических, так и неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через растворы их солей. Гальванотехника подразделяется на гальваностегию и гальванопластику.

Гальваностегия – это электроосаждение на поверхность металла другого металла, который прочно связывается (сцепляется) с покрываемым металлом (предметом), служащим катодом электролизера. Перед покрытием изделия необходимо его поверхность тщательно очистить (обезжирить и протравить), в противном случае металл будет осаждаться неравномерно, а кроме того, сцепление (связь) металла покрытия с поверхностью изделия будет непрочной. Способом гальваностегии можно покрыть деталь тонким слоем золота или серебра, хрома или никеля. С помощью электролиза можно наносить тончайшие металлические покрытия на различных металлических поверхностях. При таком способе нанесения покрытий, деталь используют в качестве катода, помещенного в раствор соли того металла, покрытие из которого необходимо получить. В качестве анода используется пластинка из того же металла.

Гальванопластика – получение путем электролиза точных, легко отделяемых металлических копий относительно значительной толщины с различных как неметаллических, так и металлических предметов, называемых матрицами. Гальванопластика используется для нанесения сравнительно толстых металлических покрытий на другие металлы (например, образование «накладного» слоя никеля, серебра, золота и т. д.).

1.6 Коррозия металлов и сплавов

Коррозия – самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой (агрессивной атмосферой, морской водой, растворами кислот, щелочами, солями, различными газами и пр.).

Под действием агрессивной среды большинство металлов, обладающих в реальных условиях эксплуатации термодинамической нестабильностью, способны самопроизвольно разрушаться, переходя в окисленное состояние.

Коррозия – распространенный вид разрушения материалов, приносящий огромные убытки народному хозяйству. Этому воздействию подвергается

не только металл. Значительный ущерб строительной индустрии приносит коррозия бетона и других строительных материалов. Тем не менее, традиционно термин «коррозия» используют преимущественно при описании воздействия окружающей среды на металлы.

Примерами коррозии металлов являются: коррозия металлических конструкций в атмосфере, разъедание химического оборудования химическими реагентами, разрушение паровых котлов и охладительных систем водой и паром, прогар клапана двигателя внутреннего сгорания, разрушение кабелей и трубопроводов в земле, эстакад и обшивки кораблей в морской воде, выход из строя оборудования нефтяных и газовых скважин под воздействием нефти и газа. Огромное количество машин, оборудования, изделий, приборов, запасных частей, хранящихся на складах или транспортируемых по морю и железной дороге, также подвергается коррозионным разрушениям.

Проблема коррозии. Коррозия приводит к значительным убыткам во всех странах. Так, в промышленно развитых странах убытки от коррозии составляют 5–10 % от национального дохода (в США эти убытки превышают 70 млрд долларов в год). Они складываются из многих затрат, удельный вес каждой из которых ежегодно возрастает в связи с постоянным увеличением применения металлоизделий. В числе этих затрат стоимость разрушенного металла составляет лишь незначительную часть убытков.

Основные потери от коррозии обусловлены преждевременным выходом из строя металлоконструкций, стоимость которых значительно превышает стоимость металла, использованного на их изготовление. Сюда же относятся затраты на профилактическое обслуживание, ремонт и замену отдельных деталей. Вторая крупная статья убытков обусловлена необходимостью проведения комплекса мероприятий по борьбе с коррозией: нанесение на поверхность металлов защитных покрытий (металлических, оксидных, лакокрасочных и т. д.), применение смазок и ингибиторов коррозии и других средств и методов химической защиты. Большое значение имеет использование дорогих высоколегированных материалов, закладка в конструкцию деталей припусков на коррозию и т. д.

Коррозия часто вызывает непроизводительный простой оборудования, порчу пищевых и химических продуктов, потерю этих продуктов при нарушении герметичности реакторов, резервуаров или трубопроводов. Таким образом, затраты на борьбу с коррозией значительны, и в каждом конкретном случае решающей статьёй убытков может стать любая из приведенных выше причин.

В ряде случаев протекание коррозионного процесса приводит к более серьезным последствиям, чем потеря массы металла. К наиболее опасным последствиям коррозии относится потеря металлом важных технологических и физико-механических свойств (прочности,

пластичности, твердости и др.). Поэтому при оценке потерь от коррозии необходим комплексный подход, включающий рассмотрение всех возможных последствий, вызываемых ею.

Потери от коррозии можно разделить на прямые и косвенные.

Прямые потери – это стоимость заменяемых прокорродировавших изделий (машин, механизмов, трубопроводов, кровельных материалов и т. п.), затраты на защитные мероприятия (стоимость гальванических и лакокрасочных покрытий, использование ингибиторов, строительство складских помещений для хранения техники и т. п.) и безвозвратные потери металла. По подсчетам специалистов безвозвратные потери металла в мировом масштабе составляют около 10–15 % мировой продукции стали.

Косвенные потери гораздо труднее поддаются подсчету, но даже, по приближенной оценке, они исчисляются миллиардами долларов. К ним относятся, в частности, простой оборудования, потеря готовой продукции, потеря мощности, загрязнение продукции, допуски изделий на коррозию. Косвенные потери составляют существенную часть общих коррозионных потерь. Однако подсчет косвенных потерь представляет трудную задачу даже в рамках одной отрасли промышленности.

В ряде случаев потери вообще не могут быть выражены в денежных единицах. К ним относятся техногенные аварии, связанные со взрывами, разрушением химического оборудования и нефтегазопроводов, или вызванные коррозией катастрофы транспортных средств (самолетов, поездов, автомобилей), приводящие к потере здоровья или гибели людей.

С развитием промышленного потенциала во всех странах темп роста коррозионных потерь стал превышать темп роста металлического фонда. Это обусловлено двумя основными причинами:

– изменением структуры использования металла. Раньше металл потреблялся преимущественно железнодорожным транспортом, коммунальным хозяйством и станкостроением, а сегодня увеличивается спрос на металлы в отраслях, использующих их в агрессивных средах (химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная промышленность, энергетика, автомобилестроение, авиация, морской флот и т. п.);

– значительным повышением агрессивности атмосферы и природных вод вследствие их загрязнения промышленными выбросами.

Таким образом, *проблема коррозии* – это проблема повышения эксплуатационно-технической надежности и долговечности металлов и других конструкционных материалов, экономически выгодного использования ресурсов и материальных средств. Она носит глобальный характер.

Решением этой проблемы человечество занимается с древних времен. Еще в Древнем Египте металлы покрывали минеральными красками, а в Китае и Японии для защиты от коррозии использовали лаковые покрытия. Первую

обоснованную (и, с современных позиций, правильную) электрохимическую теорию коррозии предложил Де ла Рив в 1830 г. (теория микроэлементов). В дальнейшем значительный вклад в разработку теории микроэлементов внесли работы Эриксон-Аурена, Хоара, Г. В. Акимова. Кинетику электрохимических процессов и их механизм изучали Ю. Тафель, А. Н. Фрумкин, И. А. Изгарышев, М. Фольмер, В. А. Кистяковский, Н. Д. Томашов, Я. М. Колотыркин и многие другие. В области борьбы с коррозией осуществляется широкая программа международного сотрудничества.

Виды коррозии металлов

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию. По характеру коррозионных поражений различают сплошную (или общую) и местную коррозию.

Сплошная коррозия бывает равномерной (рисунок 1.8, а) и неравномерной (рисунок 1.8, б). Сплошная коррозия охватывает всю поверхность металла и протекает на всей поверхности с одинаковой скоростью.

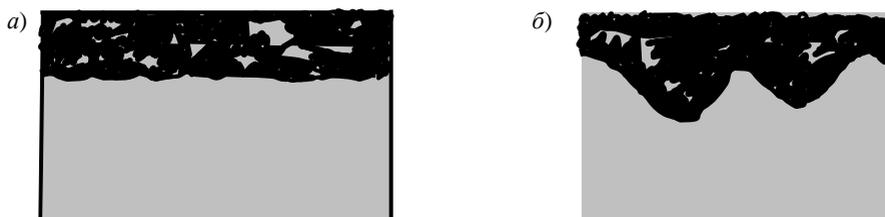


Рисунок 1.8 – Виды сплошной коррозии:

а – сплошная равномерная коррозия; б – сплошная неравномерная коррозия

Местная коррозия сосредоточивается на отдельных участках поверхности. Наиболее часто встречаются следующие ее разновидности (рисунок 1.9): пятнистая, язвенная, точечная, сквозная, нитевидная под покрытием, подповерхностная, межкристаллитная; избирательная; транскристаллитная коррозия; коррозия растрескивания.

Подповерхностная коррозия (рисунок 1.9, е) начинается с поверхности, но преимущественно распространяется под поверхностью металла, вызывая его вспучивание и расслоение.

При *межкристаллитной коррозии* (рисунок 1.9, ж) разрушение сосредоточено по границам зерен металла. Для сплавов характерна *избирательная коррозия*, когда коррозии подвергаются отдельные компоненты сплава (рисунок 1.9, з). Возможна и *транскристаллитная (внутрикристаллитная) коррозия* (рисунок 1.9, и). При одновременном действии коррозионной среды и механических напряжений наблюдается коррозионное растрескивание (рисунок 1.9, к).

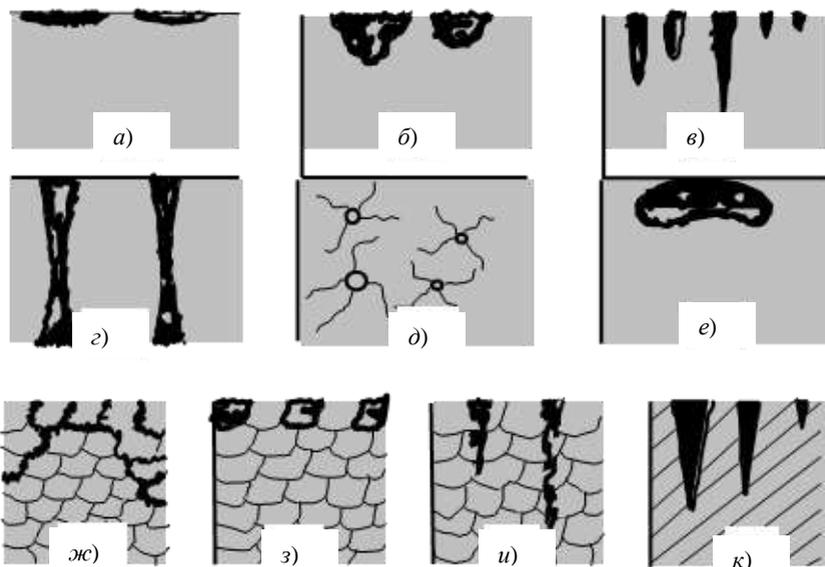


Рисунок 1.9 – Виды местной коррозии:

- a* – коррозия пятнами; *б* – коррозия язвами; *в* – коррозия точками;
г – сквозная коррозия; *д* – нитевидная коррозия; *е* – подповерхностная коррозия;
жс – межкристаллитная коррозия; *з* – избирательная коррозия;
и – транскристаллитная коррозия; *к* – коррозия растрескивания

Невозможно дать ответ на вопрос о том, какой из видов коррозионного разрушения наиболее опасен. Это зависит от условий эксплуатации изделий. Например, для силовых элементов конструкций наиболее опасны межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание. Для резервуара, трубопровода или реактора наиболее опасна точечная или язвенная коррозия. Для поверхностей трения, электрических контактов, высокочастотных волноводов опасна сплошная коррозия. В некоторых случаях опасна не столько сама коррозия, сколько загрязнение поверхности ее продуктами (декоративные покрытия, зеркала). В этом случае самой нежелательной является также коррозия равномерного типа.

Химическая коррозия металлов

Химический механизм коррозионного разрушения металлов имеет место при их соприкосновении с сухими газами при высоких температурах или с неэлектролитами. Особенностью этого вида коррозии, отличающей ее от электрохимической, является протекание в одном химическом акте, в то время как электрохимическая коррозия протекает за счет сопряженных реакций окисления и восстановления, часто разделенных пространственно.

Наиболее важным видом химической коррозии является газовая коррозия, под которой понимают взаимодействие металлов с газами, прежде всего с кислородом при высокой температуре. Такого вида коррозия имеет место при термической обработке металлов, при работе деталей и конструкций в двигателях и энергетических установках и др. Основы теории высокотемпературного окисления металлов разработаны в работах М. В. Ломоносова и А. Л. Лавуазье. Впервые предложение об образовании оксидной пленки при взаимодействии кислорода с металлом высказал М. Фарадей.

Способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах называется *жаростойкостью*, а способность при этом сохранять высокие механические свойства – *жаропрочностью*. Это разные понятия. Металл может быть жаростоек, но не жаропрочен, и наоборот. Например, сплавы алюминия при 400–450 °С жаростойки, но не жаропрочны, а быстрорежущая вольфрамовая сталь при 600–700 °С жаропрочна, но не жаростойка. Сплавы на основе никеля и хрома и жаропрочны и жаростойки.

В процессе газовой коррозии начальная стадия окисления определяется адсорбцией и химическим взаимодействием газов с атомами металла на его поверхности. Затем происходит образование зародышей пленки продуктов коррозии, сопровождаемое диффузией атомов реагентов на поверхности, и рост кристаллов пленки.

При образовании сплошной оксидной пленки закономерности реакции окисления определяются диффузией реагирующих частиц. Скорость окисления уменьшается, т. к. пленка защищает металл от непосредственного контакта с окислителем. Если образование сплошной пленки не происходит или образуются рыхлые пленки с трещинами, то скорость процесса будет определяться скоростью химической реакции или закономерностями развития трещин. Рассмотрим эти процессы более подробно применительно к системам металл/кислород. Одним из необходимых условий торможения процесса коррозии металлов является сплошность пленок. Оно выполняется, если объем оксида, образующегося при взаимодействии металла с кислородом, больше объема вступающего в реакцию металла. Это положение, известное как условие Пиллинга – Бедвордса, можно записать следующим образом:

$$V_o/V_M = M_o\rho_M / (nA_M\rho_o) > 1, \quad (1.16)$$

где V_o – объем моля оксида;

V_M – объем окисленного металла;

M_o и ρ_o – молярная масса и плотность оксида;

A_M – атомная масса металла;

ρ_M – плотность металла;

n – число молей металла, вступающих в реакцию при образовании одного моля оксида;

V_o/V_M – фактор Пиллинга – Бедвордса.

Сплошные и устойчивые оксидные пленки образуются при условии $V_o/V_M = 1,2...1,6$. При $V_o/V_M < 1$ пленки получаются несплошными, при значениях $V_o \gg V_M$ ($V_o/V_M > 2,5$) значительное увеличение объема оксида может приводить к растрескиванию и отслаиванию оксидной пленки. В таблице 1.1 приведены значения V_o/V_M для некоторых металлов.

Таблица 1.1 – Значение фактора Пиллинга – Бедвордса для разных металлов

Металл	Оксид	V_o/V_M	Металл	Оксид	V_o/V_M
Li	Li ₂ O	0,57	Zn	ZnO	1,55
Na	Na ₂ O	0,59	Cr	Cr ₂ O ₃ CrO ₃	2,07 5,10
Mg	MgO	0,81	Fe	Fe ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃	2,10 2,14
Al	Al ₂ O ₃	1,28	Co	CoO Co ₃ O ₄	1,86 2,01
Sn	SnO ₂	1,32	Ni	NiO	1,66
Pb	Pb ₂ O PbO PbO ₂	1,29 1,31 1,37	Ag	Ag ₂ O	1,58
Cu	Cu ₂ O CuO	1,64 1,72	Pt	PtO	1,56

Процесс окисления при образовании оксидной пленки включает стадии:

- адсорбция молекул кислорода из газовой фазы на поверхности металла;
- диссоциация адсорбированного кислорода на атомы: $O_2 \rightarrow O + O$;
- ионизация адсорбированных атомов кислорода: $O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$;
- диффузия анионов кислорода в направлении металлической поверхности;
- ионизация атомов металла и переход катионов металла и электронов из

металлической фазы в фазу оксида: $M \rightarrow M^{n+} + ne$;

– диффузия катионов металла и электронов в пленке к границе раздела пленка/газ;

– взаимодействие катионов и анионов с образованием оксида металла.

Образование оксида может происходить на поверхности металла, на поверхности или внутри оксидной пленки. Первый случай имеет место, если превалирует скорость диффузии кислорода. При этом оксидный слой растет преимущественно за счет уменьшения толщины металла, общая толщина образца изменяется незначительно (рисунок 1.10, а). Второй случай наблюдается, если преобладает скорость диффузии ионов металла. В этом случае пленка оксида растет в направлении газовой фазы и объем образца увеличивается (рисунок 1.10, б). В большинстве случаев скорости

диффузии соизмеримы, и зона роста находится внутри оксидной пленки, несколько ближе к ее внешней поверхности.

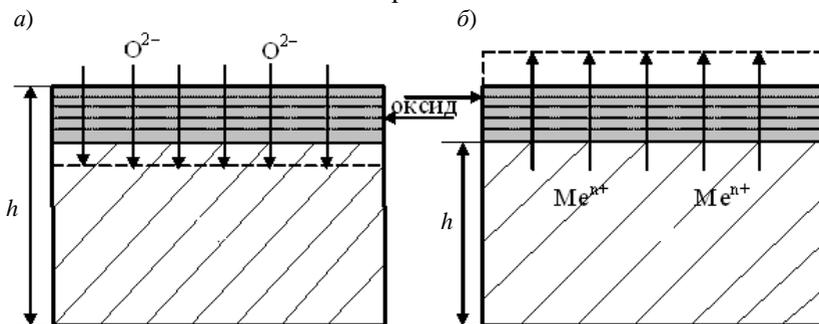


Рисунок 1.10 – Образование оксидной пленки на поверхности металла

В зависимости от природы металла, среды и температуры окисление протекает в основном по трем кинетическим закономерностям (рисунок 1.11).

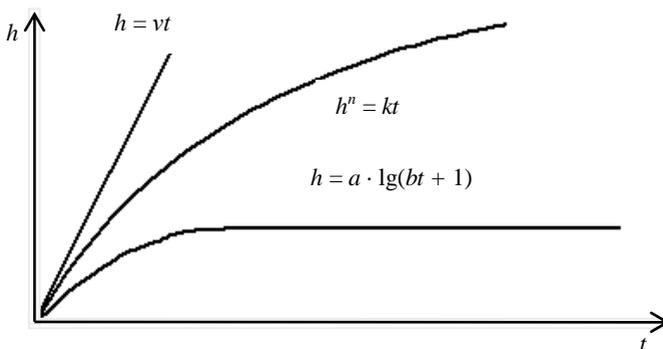


Рисунок 1.11 – Зависимость толщины оксидной пленки (h) на поверхности металла от времени окисления (t)

1 *Линейная зависимость толщины оксидной пленки от времени* проявляется в тех случаях, когда она не препятствует окислению:

$$h = vt, \quad (2.17)$$

где v – скорость окисления;

t – время;

h – толщина пленки.

Такое окисление отмечено при невыполнении условия (1.6) или $V_o \gg V_m$ (Mg, $T > 450^\circ C$; Mo, $T > 550^\circ C$; W, $T > 700^\circ C$; металлы IA и IIA-групп).

2 *Параболическая зависимость* $h = f(t)$ наблюдается при образовании на поверхности металла плотно прилегающей сплошной пленки. Скорость процесса определяется диффузией катионов, анионов и электронов:

$$h^n = kt, \quad (1.18)$$

где $1 < n \leq 2$ или $n > 2$.

Такая зависимость широко распространена на практике при достаточно высоких температурах для большого ряда металлов и окислителей.

3 *Логарифмическая зависимость* $h = f(t)$ наблюдается при относительно низких температурах: $h = a \cdot \lg(bt + 1)$, где a и b – константы. Логарифмическая зависимость характерна для тонких пленок (до 1000 нм). При увеличении толщины пленки логарифмическая зависимость превращается в параболическую. Она установлена для окисления на воздухе Fe, $T \leq 400$ °C; Cu, $T \leq 100$ °C; Ni, $T \leq 500$ °C; Al ≤ 225 °C. Для большинства металлов при повышении температуры логарифмическая зависимость роста оксидной пленки сменяется параболической, а затем линейной.

Химическая коррозия может протекать в жидких неэлектролитах, расплавах металлов и, в некоторых случаях, в растворах электролитов.

Коррозия в жидких неэлектролитах. К таким средам относят расплавленную серу, жидкий бром, жидкие органические вещества (бензол, хлороформ и т. д.), жидкое топливо (бензин, керосин, нефть и др.), масла.

Сера при повышенной температуре образует с большинством металлов сульфиды и полисульфиды. Исключение составляют золото и платиновые металлы. Жидкий бром взаимодействует со многими металлами уже при комнатной температуре. Бензол, хлороформ и ряд органических неэлектролитов в чистом виде не вызывают коррозии металлов. Однако содержащиеся в них примеси, например йод, способствуют коррозии. Так, серебро взаимодействует с йодом уже при комнатной температуре.

Коррозионная активность нефти определяется в основном содержанием в ней меркаптанов-тиоспиртов (R–SH), сероводорода и серы. Меркаптаны вызывают коррозию Co, Ni, Pb, Sn, Cu, Ag, Cd с образованием меркаптидов типа Me(SR)_n. Сероводород вызывает коррозию Fe, Pb, Cu, Ag с образованием сульфидов. Сера вызывает коррозию Cu и Ag с образованием сульфидов. Присутствие воды повышает коррозионную активность нефти, содержащей меркаптаны и сероводород.

Коррозия в жидкометаллических средах может происходить при контакте одного металла с расплавом другого более легкоплавкого металла.

Процесс растворения твердого металла в жидком обусловлен протеканием диффузионных процессов и связан с образованием интерметаллидов. Например, при коррозии железа в расплаве цинка образуются интерметаллиды Fe₅Zn₂₁, FeZn₁₀, FeZn₁₃. Легирование стали никелем и ванадием повышает ее коррозионную стойкость в расплавах цинка.

При взаимодействии многих металлов (Au, Ag, Cu) с жидкой ртутью происходит их растворение без образования интерметаллидов. Металлы Ti, Zr, Ni, Mo, W, Re в ртути практически не растворяются.

Наличие некоторых примесей в расплаве влияет на скорость коррозии твердого металла. Например, нержавеющая хромоникелевая сталь может корродировать в расплавленном натрии в присутствии кислорода.

Контакт твердого металла с расплавами Sn, Pb, Cd, Hg вызывает охрупчивание и понижение прочности. Понижение механических свойств наблюдается только в том случае, если расплав смачивает поверхность твердого сплава. Учитывая возможность снижения механических свойств при контакте стали с расплавом металла, кадмирование и лужение стальных деталей, которые в процессе эксплуатации могут подвергаться нагреву до температур, превышающих их температуру плавления, не допускается.

Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. Процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя.

Различают электрохимическую коррозию: а) в электролитах – водных растворах солей кислот и щелочей, морской воде; б) в атмосфере любого влажного газа; в) в почве; г) под действием блуждающих токов (за счет внешнего электрического поля).

Коррозия в электролитах (гальванокоррозия) характеризуется тем, что разрушение металла происходит под действием возникающих гальванических пар. Возможны следующие случаи возникновения коррозионных гальванических пар:

- контакт с электролитом двух разных металлов различной активности;
- контакт металла с его соединением, обладающим металлообразными свойствами. В этом случае металл имеет отрицательный заряд, а его соединение положительный (т. к. в последнем часть электронов связана);
- разные концентрации электролитов или растворенного в них воздуха;
- разный уровень напряжений в одной и той же детали.

Первые два из приведенных случаев часто объединяют под названием *контактная коррозия*, рассмотрим ее механизм.

Развивающиеся в такой системе процессы подобны процессам, протекающим во внутренней цепи гальванического элемента. Возьмем для примера контакт в среде электролита двух металлов разной активности (Fe и Zn, рисунок 1.12).

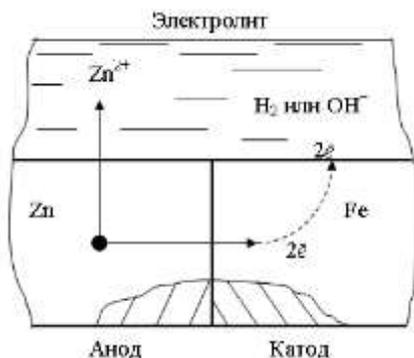
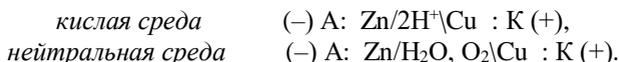


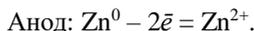
Рисунок 1.12 – Схема процесса контактной коррозии

Схему образующегося в данном случае коррозионного гальванического элемента можно представить следующим образом:

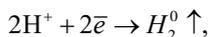


Поскольку электролит один, двойная черта, разделяющая электролиты в данном случае, отсутствует. Границы раздела металл/электролит показаны косыми черточками, что позволяет отличить коррозионный элемент от обычного гальванического.

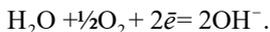
Цинк как более активный металл является анодом, он растворяется, образуя в растворе ионы:



Электроны, освобождающиеся при этом, переходят на катод (Fe) и на границе с электролитом восстанавливают либо водород, если среда кислая ($pH < 7$, коррозия с водородной деполяризацией):



либо кислород, если среда нейтральная ($pH \geq 7$, коррозия с кислородной деполяризацией):



Деполяризаторами являются вещества, принимающие электроны и тем самым поддерживающие протекание процесса коррозии.

На последующей стадии ионы Zn^{2+} образуют соль ZnA (А – анион кислоты) в кислой среде либо гидроксид $Zn(OH)_2$ в нейтральной среде.

На контактную коррозию металлов большое влияние оказывают площадь катода и анода, состав среды, перемешивание нейтрального раствора.

С увеличением площади катода при постоянной площади анода, сила тока гальванической пары и скорость контактной коррозии увеличиваются. Перемешивание также способствует повышению силы тока и скорости коррозии. Это наблюдается для пар Fe – Cu, Fe – нержавеющая сталь, Zn – Fe, Zn – Cu и др. Для пар Mg – Fe, Mg – Cu сила тока не зависит от перемешивания, так как коррозия протекает с водородной деполаризацией.

В морской воде стационарные потенциалы металлов увеличиваются в ряду Mg→Zn→Al→Cd→Fe→Pb→Sn→Ni→Cu→Ti→Ag. Поэтому каждый последующий металл в контакте с предыдущим усиливает его коррозию. Чем больше удалены друг от друга металлы в этом ряду, тем больше контактная коррозия.

Роль кислорода в электрохимической коррозии. В некоторых случаях кислород, соединяясь с металлами, образует прочную оксидную пленку, защищающую металл от коррозии (*пассивация*). Однако чаще всего кислород ей способствует. Интенсифицирование коррозии часто обусловлено неравномерным распределением кислорода в коррозионной среде (*дифференциальная аэрация*). Рассмотрим коррозию металлических частей машин, имеющих щели, трещины, зазоры (*щелевая коррозия*, рисунок 1.13).

Если поверхность такого рода смачивается электролитом, содержащим растворенный кислород, то не вся поверхность одинаково равномерно им омывается. В щели и зазоры доступ кислорода затруднен. Поэтому наружная поверхность, лучше омываемая кислородом, становится катодом (+). Стенки и дно углублений, обедненные кислородом, становятся анодом (-).

Схема коррозионного элемента:

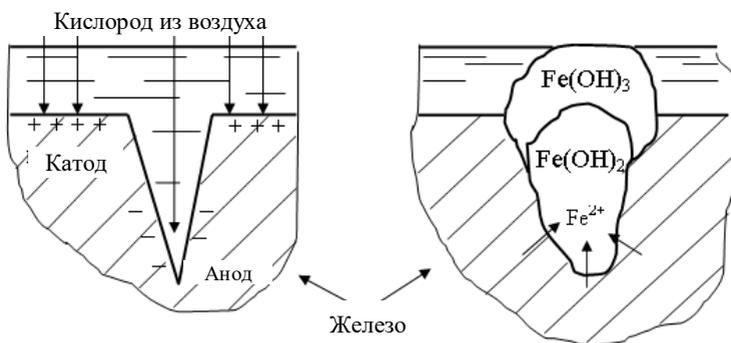
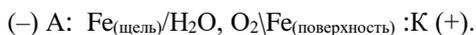
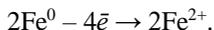
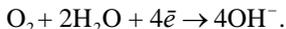


Рисунок 1.13 – Схема щелевой коррозии, обусловленной неравномерным распределением кислорода в коррозионной среде

На анодных участках металл растворяется:



Образующиеся ионы металла диффундируют и встречаются с гидроксильными ионами, образующимися в свою очередь на катодных участках:



В результате их взаимодействия возникает нерастворимый гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который переходит затем в гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, закупоривающий щель. Последняя при этом еще более изолируется от притока кислорода, разность потенциалов увеличивается, коррозионный процесс усиливается.

Неравномерной концентрацией кислорода обусловлена и коррозия металла под каплей воды (рисунок 1.14).

Кислород воздуха растворяется в капле и достигает поверхности металла. При этом в центр капли попадает меньше кислорода, чем по краям, вследствие большей толщины слоя воды, через который он должен диффундировать. Поэтому центральная часть капли становится анодом, а края катодом. Развивается так называемая *точечная коррозия*, переходящая затем в *питтинг*.

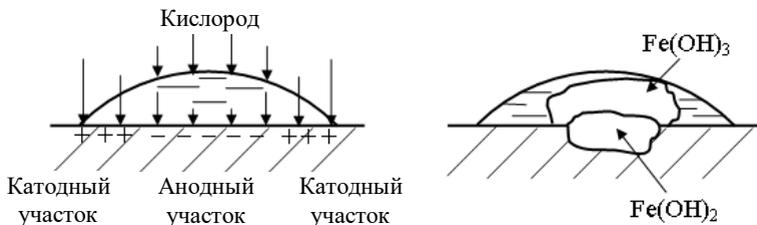


Рисунок 1.14 – Схема коррозии железа под каплей воды

Коррозия под действием блуждающих токов

Большую роль в процессах *подземной коррозии* металлов (нефтегазопроводы, опоры линий электропередач и т. д.) играют *блуждающие токи*, т. е. *токи утечки из электрических линий*. Такие токи часто возникают за счет электрического рельсового транспорта, когда в качестве обратного провода используют рельсы, обычно слабо изолированные относительно земли.

На рисунке 1.15 приведен пример коррозии за счет блуждающих токов, создаваемых рельсовым транспортом. Если труба расположена вблизи рельсов, часть электрического тока течет по ней. Путь прохождения тока по трубе можно разбить на три части:

1) *катодная зона* – участки входа блуждающего тока в трубопровод. Эта зона не опасна в коррозионном отношении;

2) *зона протекания блуждающего тока по трубе*. Здесь также не наблюдается коррозия;

3) *анодная зона* – участки выхода блуждающего тока из трубы. Здесь возникает интенсивная коррозия.

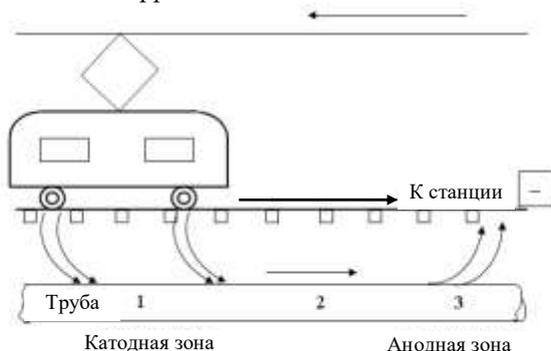


Рисунок 1.15 – Коррозия под действием блуждающих токов, создаваемых рельсовым транспортом

Коррозионное разрушение зависит от величины протекающего тока. Известны случаи протекания по трубопроводу тока силой до 300 ампер. Следует заметить, что ток силой до 1 ампера в течение года разрушает 9 кг железа. Радиус же действия блуждающего тока электрифицированной железной дороги может достигать нескольких десятков километров.

Наибольшее разрушающее действие оказывает постоянный ток. Переменный ток менее опасен. Действие переменного тока находится в зависимости от числа его периодов в секунду. Борьба с блуждающими токами сводится к тщательной изоляции токонесущих систем и металлических подземных сооружений, а также используется так называемый *электродренаж*, заключающийся в отводе тока от подземных сооружений по специальным проводам на отрицательный полюс электростанции.

Факторы, влияющие на скорость коррозии

Скорость любого вида коррозии измеряется в единицах массы (m) потерянного металла с единицы площади (S) в единицу времени (t):

$$w = \Delta m / (St).$$

Измеряют скорость коррозии в кг/(м²час) или в кг/(м²год). Представляя массу как произведение объема (V) на плотность (ρ), получаем:

$$w = \Delta V\rho / (St) = \rho(\delta/t),$$

где δ – толщина слоя потерянного металла.
Поскольку ρ постоянно, можно записать:

$$w_1 = \delta/t,$$

в этом случае скорость коррозии можно измерять толщиной слоя потерянного металла (м/час, м/год).

Иногда для ориентировочной оценки скорости коррозии используют десятибалльную шкалу стойкости материалов к коррозии (таблица 1.2).

Методы определения скорости коррозии подразделяют на массовые, объемные и физические.

Массовые методы затруднены процессом удаления продуктов коррозии, поэтому чаще определяют привес образца, а затем пересчетом определяют количество продуктов коррозии.

Объемный метод основан на измерении объема поглощенного кислорода или выделенного водорода.

Физические методы основаны на измерении оптическими средствами толщины оксидных пленок (*цвета побежалости*), а для электрохимической коррозии – измерении величины коррозионного тока I (А) или плотности тока I (А/см²). Этот метод наиболее прост, надежен, занимает мало времени, объективен, поскольку величина плотности тока связана по закону Фарадея с массой растворившегося на аноде вещества и временем.

Таблица 1.2 – Шкала стойкости материалов к коррозии

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
I Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
II Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	» 0,005 » 0,01	3
III Стойкие	» 0,01 » 0,05	4
	» 0,05 » 0,1	5
IV Понижено стойкие	» 0,01 » 0,5	6
	» 0,5 » 1,0	7
V Малостойкие	» 1,0 » 5,0	8
	» 5,0 » 10,0	9
VI Нестойкие	» 10,0	10

При конструировании машин материалы для их изготовления подбирают в соответствии с этой шкалой.

Факторы, влияющие на скорость электрохимических процессов весьма многочисленны. К ним относят следующие факторы.

Состав электролита. Ускоряют коррозию во всех случаях ионы H^+ , Cl^- , Br^- , I^- . Для амфотерных металлов – OH^- . Большое влияние на скорость коррозии оказывает pH среды.

Температура. Если процесс идет в электролите с поглощением кислорода воздуха, скорость процесса в начале возрастает при увеличении температуры, а затем падает за счет уменьшения концентрации растворенного кислорода. Если же процесс идет в окислительной среде ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$), скорость такого процесса монотонно возрастает с температурой (рисунок 1.16).

Состав металла. Его загрязнение примесями определяет скорость электрохимической коррозии за счет образования микрогальванических пар.

Способность металла к пассивации (торможение анодного процесса) обусловлена образованием оксидных слоев.

1.7 Методы защиты металлов от коррозии

Защита металлов от коррозии состоит из целого комплекса мероприятий, часть которых закладывается еще на стадии изготовления металла (изменение состава или структуры металла, повышающие их стойкость) или на стадии проектирования изделия (рациональное конструирование металлических конструкций) и, наконец, большинство методов защиты реализуется на стадии эксплуатации металлических изделий.

Все применяемые на этой стадии методы защиты металлов можно разделить на три группы. К первой относятся различного рода покрытия, изолирующие поверхность металла от контакта с агрессивной средой. Ко второй группе относятся методы защиты металла путем обработки среды с целью устранения ее агрессивности и к третьей – электрохимические методы защиты (протекторная, катодная и анодная, электродренаж).

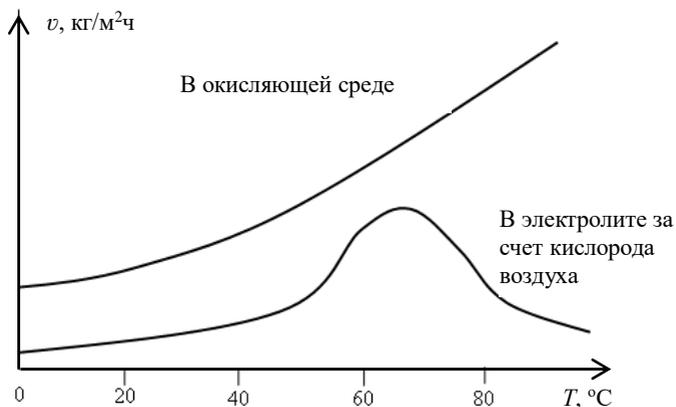


Рисунок 1.16 – Влияние температуры на скорость коррозии железа

в различных средах

Металлические покрытия – наиболее старый, но весьма эффективный способ защиты от коррозии железных изделий и изделий из цветных металлов. Изделия покрывают слоем более легкоплавкого и стойкого металла. Обычно выбирают металлы, оксидный слой на поверхности которых делает их пассивными. Это Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni или металлы химически инертные (Au, Ag, Cu). Металлы можно наносить *методом окунания* изделий в расплав (Sn, Zn, Pb); *распылением жидкого металла* (*металлизация*); *плакированием* (совместной прокаткой защищаемого металла и защитной пленки); *электрохимическими методами*.

Механизм защитного действия покрытий из металлов более или менее активных, чем защищаемый металл различен. Металлические покрытия по этому признаку делят на катодные и анодные. К *анодным покрытиям* относят покрытия, обладающие более электроотрицательным потенциалом, чем защищаемый металл. Срок их службы определяется толщиной и скоростью коррозии покрытия в данных условиях. Они защищают металл не только механически, но и электрохимически, выполняя функцию анода при коррозии, тогда как основной металл становится катодом и не подвергается разрушению, пока сохраняется электрический контакт покрытия с металлом и через систему проходит ток. Поэтому для таких покрытий не играет существенной роли их пористость. Анодные покрытия на железе обладают, как правило, высокой коррозионной стойкостью и применяются для защиты от атмосферной коррозии или коррозии в нейтральных или слабо кислых средах. Анодными по отношению к Fe являются Zn, Cd (рисунок 1.17).

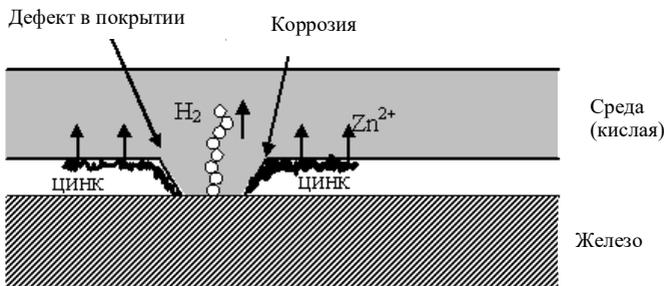
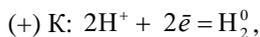
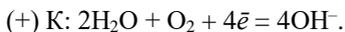


Рисунок 1.17 – Схема коррозионных процессов, протекающих при нарушении защитного анодного покрытия

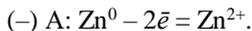
В кислой среде на катоде (защищаемый металл – железо) выделяется водород:



в нейтральной среде образуются ионы гидроксила:

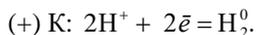


На аноде (покрытие) в обоих случаях идет коррозия металла покрытия:



Катодными покрытиями называют покрытия, имеющие более положительный потенциал, чем защищаемый металл. Такие покрытия надежно защищают металл лишь при условии их сплошности, т. к. в противном случае возникает гальванический элемент (рисунок 1.18), в котором основной металл, являясь анодом, разрушается. Катодные покрытия защищают металл чисто механически, изолируя его от агрессивной среды. В местах нарушения таких покрытий развивается *язвенная* или *поверхностная коррозия*. К катодным покрытиям по отношению к Fe относятся Cu, Ni, Sn, Pb, Cr.

В кислой среде на катоде (покрытие – олово) выделяется водород:



в нейтральной среде образуются ионы гидроксила:

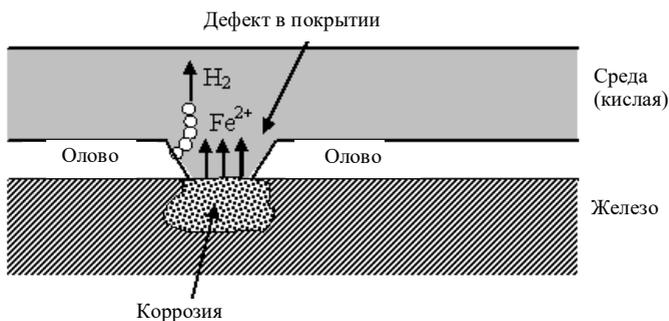
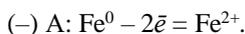
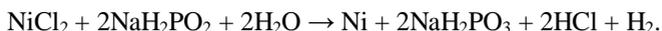


Рисунок 1.18 – Схема коррозионных процессов, протекающих при нарушении защитного катодного покрытия

На аноде (защищаемый металл – железо) в обоих случаях идет коррозия металла:



Химические покрытия могут быть получены путем восстановления металлов из растворов. Наиболее часто таким способом получают покрытия никелевые и из сплава никель – олово. В случае никелевого покрытия основными компонентами электролита являются соли никеля, восстановитель (гипофосфит, борогидрид) и добавки, стабилизирующие раствор и препятствующие протеканию процесса восстановления в объеме электролита. Реакция осаждения никеля может быть представлена уравнением:



Процесс может происходить на поверхности железа и его сплавов, кобальта, алюминия, палладия, являющихся катализатором реакции восстановления. Для осаждения никеля на медь и медные сплавы их поверхность должна контактировать с никелевой или алюминиевой проволокой.

Процесс протекает при температуре, близкой к температуре кипения. Типичный раствор (pH = 4...6) имеет следующий состав (г/л):

хлорид никеля гексагидрат	– 30
гипофосфит натрия	– 10
гидроксиацетат натрия	– 50.

Из этого состава осаждается покрытие никель – фосфит со скоростью примерно 0,015 мм/ч. Содержание фосфора в таких покрытиях 7–9 %. Наличие фосфора позволяет упрочнять покрытие с помощью низкотемпературной обработки, например при 400 °С.

Химические никелевые покрытия отличаются более высокой твёрдостью, имеют повышенную коррозионную стойкость. Главное достоинство процесса – равномерность толщины покрытия на любом рельефном профиле изделия. Химическим путем никеля и некоторые другие металлы можно осаждать и на неметаллические материалы (стекло, пластмассы).

Неметаллические защитные покрытия

Силикатные эмали получают из силикатной шихты (размолотое стекло), наносимой на подготовленную (протравленную) поверхность металла и нагреваемой до размягчения и сцепления с поверхностью. Среди неорганических покрытий они получили наибольшее распространение. Их изготавливают из полевого шпата, кварца, буры, тугоплавких оксидов (TiO₂, BeO, ZrO₂, MgO и др.). Эмалевые покрытия наносят в основном на сталь, некоторые пригодны для чугуна, меди, латуни и алюминия. Стеклоэмали эффективно защищают металл от коррозии во многих средах. Высокие защитные свойства эмалей обусловлены их практической

непроницаемостью для воды и воздуха при обычных и повышенных температурах.

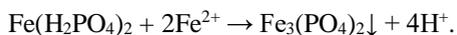
Основной недостаток – чувствительность к механическим воздействиям и растрескивание при термоударах. В атмосферных условиях эмалированные стали служат много лет (корпуса бензонасосов, декоративные строительные панели и т. д.). Основной вид разрушения – образование в покрытии сетки трещин, через которые поступает ржавчина.

Покрытия на основе вяжущих материалов – это, главным образом, цементные толстослойные облицовочные покрытия. *Достоинства* – низкая стоимость, близость коэффициента расширения к коэффициенту расширения стали, простота получения и ремонта. В отличие от многих других неметаллических покрытий цементные покрытия повышают коррозионную стойкость защищаемой поверхности, переводя ее в пассивное состояние за счет высокого рН капиллярной влаги цемента ($\text{pH} \approx 12$). Толщина покрытия 5–25 мм, толстые слои армируют сеткой. Покрытия используют для защиты чугунных и стальных водяных труб. Так они могут находиться в эксплуатации более 60 лет. Покрытия данного типа наносят также на внутреннюю поверхность резервуаров для воды и нефти, емкостей для хранения химических продуктов. *Недостатки* – неустойчивость к химическим воздействиям и термическому удару. Однако покрытие легко отремонтировать, небольшие повреждения способны самозалечиваться продуктами коррозии.

Конверсионные покрытия. К ним относят защитные покрытия (фосфатные, оксидные, хроматные), получаемые в результате химической реакции на поверхности металла. По защитным свойствам эти покрытия уступают металлическим, однако легкость нанесения и хорошая адгезия к металлу обеспечивают их широкое применение. Чаще всего такие покрытия наносят в сочетании с другими типами покрытий, например лакокрасочными.

Фосфатные покрытия получают путем осаждения на металлической поверхности нерастворимых фосфатов металла.

Например, фосфатирование стали проводят при температуре 98 °С по следующей реакции:

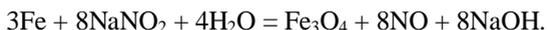


Фосфатные покрытия пористы и сами по себе не обеспечивают надежной коррозионной защиты. Их используют преимущественно как основу (грунт) под окраску, которая гарантирует хорошее сцепление краски со сталью и уменьшает коррозионное поражение стали в местах царапин и других дефектов. Иногда фосфатные покрытия пропитывают маслами или

воском – это позволяет достичь более высокой степени защиты от коррозии, особенно если в них ввести ингибиторы коррозии.

Оксидные покрытия создают обработкой деталей растворами окислителей (концентрированный раствор щелочи, содержащий персульфаты, нитраты или хлораты). Такие покрытия (синие, коричневые или черные по цвету) состоят в основном из Fe_3O_4 и так же как фосфатные не защищают от коррозии. Определенный защитный эффект достигается, если нанести на них слой ингибированных масел или воска, как это часто делают с окисленными оружейными стволами.

Химическое оксидирование (*воронение*) стали можно, например, провести по следующей реакции ($T = 135 \dots 145 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 30 \dots 90$ мин):



При термическом оксидировании детали, нагретые до $450\text{--}470 \text{ }^\circ\text{C}$, помещают в льняное масло, при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в расплав солей, содержащих 55 % NaNO_2 и 45 % NaNO_3 .

В первом случае образуется пленка черного цвета, во втором – синего.

Хроматные покрытия на цинке получают путем погружения очищенной металлической детали при комнатной температуре на несколько секунд в раствор бихромата натрия (200 г/л), подкисленный H_2SO_4 (8 мл/л), а затем подвергая ее промывке и сушке (хроматирование). Хромат цинка придает поверхности желтоватый цвет и защищает от воздействия конденсированной влаги. Срок службы цинка в атмосферных условиях при этом несколько увеличивается.

Гуммирование. Под гуммированием понимают нанесение на поверхность защищаемых изделий покрытий из натуральных или синтетических каучуков. Это один из часто используемых способов защиты оборудования от коррозии, кавитационных, эрозионных и других видов воздействий, приводящих к разрушению материалов. Наиболее широко гуммирование применяют в химической промышленности, что обусловлено требованиями, предъявляемыми к материалам, из которых изготавливается оборудование: стойкость к воздействию агрессивных сред, эластичность, виброустойчивость, водо- газонепроницаемость и т. д.

Лакокрасочные материалы для нанесения защитных покрытий – жидкие или пастообразные составы, которые при нанесении тонким слоем на твердую подложку высыхают с образованием пленки (покрытия), удерживаемой на поверхности силами адгезии. *Лакокрасочные покрытия* предназначены для защиты металлов от коррозии, неметаллов – от увлажнения и загнивания; придания поверхности специальных свойств (электроизоляционных, теплоизоляционных и др.); придания изделиям декоративного вида.

Основными достоинствами лакокрасочных покрытий являются сравнительно низкая стоимость; относительная простота нанесения; легкость восстановления разрушенного покрытия; сочетаемость с другими способами защиты, например с протекторной защитой; возможность получения покрытий с высокими защитными свойствами и привлекательным видом.

К недостаткам таких покрытий следует отнести низкую термостойкость (150–200 °С), невысокие механическую прочность и стойкость к водным средам.

Различают три основных вида лакокрасочных покрытий: масляные краски, лаки и эмали.

Масляные краски – суспензии, полученные растиранием пигментов в высыхающих маслах, служащих пленкообразующими веществами. Пигменты придают краске соответствующий цвет и влияют на защитные свойства готового покрытия. Ими являются оксид цинка, свинцовые белила, охра и т. д.

В растительные масла, для ускорения процесса сушки, добавляют сиккативы (оксиды Со, Мп и др.), полученное масло называют олифой. Для повышения прочности и стойкости покрытий, в краски вводят такие наполнители, как тальк, каолин. Масляная краска хорошо защищает металл от коррозии в условиях повышенной влажности.

Лаки – растворы природных или синтетических смол в различных растворителях. После нанесения лака растворитель улетучивается и образуется прочная пленка. Различают спиртовые и масляные лаки. Первые – раствор смолы в спирте, вторые – в олифе (масле). Преимущества лаков: образование блестящей поверхности, ускорение процесса сушки. Недостатки: низкая адгезия к металлам, хрупкость покрытия.

Эмали – растворы лаков в органических растворителях с добавкой пигментов. Как и лаки, дают блестящие покрытия. Дешевле лаков. Различают следующие эмалевые краски: масляные (на масляных лаках), глифталевые (на глифталевых лаках), нитроэмали (на нитроцеллюлозных лаках). *Нитроэмали* – быстросохнущие материалы, твердеющие через несколько минут после нанесения. В последнее время широко применяют синтетические эмали на основе синтетических смол, отличающиеся высокими декоративными качествами, эластичностью, твердостью, атмосферостойкостью.

Процесс нанесения лакокрасочных покрытий состоит из операций подготовки поверхности к окрашиванию, нанесения покрытия и сушки. Подготовка к окрашиванию включает очистку от грязи, ржавчины, грунтование и шпаклевание (шпатлевание). Очистка поверхности проводится водными растворами синтетических моющих средств или растворителями. Для увеличения сцепления лакокрасочного слоя с поверхностью на нее наносят грунтовочный слой (грунтовку) – железный сурик, цинковый крон, составы, содержащие цинковую пыль

(протекторные) и т. п. Для выравнивания грунтованной поверхности, заделки раковин и неровностей поверхность шпатлюют, нанося слой шпатлевки. Наиболее часто применяют шпатлевку, в состав которой входят мел, олифа и малярный клей. После высыхания шпатлевки ее поверхность выравнивают пемзой и зачищают шкуркой. Схема строения лакокрасочного покрытия приведена на рисунке 1.19.

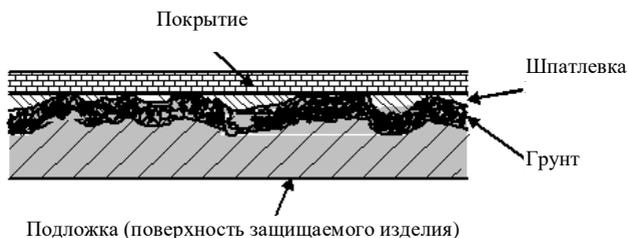


Рисунок 1.19 – Строение лакокрасочного покрытия

Краску наносят на поверхность следующими основными способами:

- кистевая окраска;
- нанесение кистью;
- окраска распылением. Этот способ обладает высокой производительностью, процесс может быть автоматизирован. При распылении в электростатическом поле достигается высокая равномерность покрытия, на 30–50 % (по сравнению с кистевой окраской) уменьшается расход материала;
- окраска погружением и обливанием. Способ производителен и прост в исполнении. Применяют при использовании маслосодержащих эмалей. Для мелких изделий окраску производят в специальных барабанах;
- накатка вальцами. Используется для окраски плоских изделий, досок, листовых материалов.

После нанесения покрытий производится их сушка. Сушка выполняется в естественных условиях (15–20 °С) или в специальных сушильных камерах при повышенных температурах (100–110 °С). Естественная сушка – 1–2 суток; в сушильных камерах – 1–3 часа.

Обычно лакокрасочные покрытия наносят на окрашиваемую поверхность в несколько тонких слоев, причем каждый последующий слой наносят после высыхания предыдущего. В этом случае обеспечивается надежное закрытие пор, образующихся при высыхании из-за удаления растворителя.

Антикоррозионные грунтовки, соприкасаясь непосредственно с металлической поверхностью, должны обеспечивать высокую адгезию к металлу и хорошие защитные свойства. Это достигается путем применения соответствующих пленкообразующих веществ, введения специальных

пигментов, тормозящих коррозионный процесс, использования поверхностно-активных веществ и других добавок. Свойства грунтовочного покрытия определяются видом пигмента и объемным соотношением между пигментом и пленкообразующими веществами. По электрохимическому механизму действия пигменты можно разделить на три группы:

- пассивирующие металл;
- образующие с металлом труднорастворимые соединения;
- обеспечивающие катодную защиту металла подложки.

Лакокрасочные покрытия надежно защищают поверхность только при нанесении их на тщательно очищенную поверхность. Применение механических методов очистки не позволяет полностью удалить продукты коррозии. В тех случаях, когда невозможно или нецелесообразно применять эффективные способы очистки поверхности, применяют подготовку поверхности без удаления продуктов коррозии, которая сводится к нанесению специальных грунтовок-преобразователей или просто преобразователей ржавчины.

Преобразователи ржавчины только химически взаимодействуют с продуктами коррозии и поверхность после их применения необходимо грунтовать обычными грунтовками. *Грунтовки-преобразователи ржавчины* одновременно с преобразованием продуктов коррозии создают на поверхности металла полимерную пленку, т. к. содержат в своем составе пленкообразующие вещества.

Преобразователи ржавчины превращают продукты коррозии в нерастворимые соединения, образующие защитный слой, на который затем наносят лакокрасочные материалы. Большинство этих препаратов содержат *ортофосфорную кислоту* и их действие основано на превращении ржавчины в нерастворимые фосфаты железа, преимущественно первичные фосфаты, содержащие $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Покрyтия на основе термопластов. Для противокоррозионной защиты применяют наиболее химически стойкие материалы: полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ), полипропилен (ПП), пентапласт, фторопласты, полиизобутилен. Для формирования покрытий из термопластов чаще всего используют методы нанесения полимерных порошков на защищаемую поверхность. Этот способ защиты, в основном металлических поверхностей, состоит в том, что порошок-полимер, оплавляясь на поверхности, образует на ней монолитную защитную пленку. В зависимости от метода нанесения и числа наносимых слоев толщина защитного покрытия составляет 0,2–1,5 мм, т. е. из порошков можно наносить как тонкослойные, так и толстослойные покрытия.

Покрyтия на основе реактопластов. К ним относят покрытия на основе эпоксидных, феноло-формальдегидных, полиэфирных, фурановых смол. Композиции на основе реактопластов с введенными катализаторами,

ингибиторами и отвердителями наносятся на защищаемую поверхность в виде суспензий, паст и мастик, листовых обкладок (высоконаполненные композиции, например фаолит-А), сухих порошков. После этого проводится отверждение материала покрытия по рекомендуемому режиму.

Полимерные покрытия, отличаясь высокой химической стойкостью, позволяют надежно защитить металлы от коррозии. Их недостаток в том, что они защищают металл только при сплошном покрытии. Введение в состав покрытия *ингибиторов* (веществ, подавляющих коррозионный процесс) позволяет получить более надежную защиту металлических изделий от коррозии. О важности этого метода антикоррозионной защиты свидетельствует тот факт, что в настоящее время в наиболее развитых странах в составе практически всех пленок и покрытий, предназначенных для консервации и упаковки изделий машиностроения, содержатся ингибиторы.

Обработка коррозионной среды.

Состав коррозионной среды – один из основных факторов, определяющих характер и скорость коррозии металла. Поэтому уменьшение агрессивности коррозионной среды путем ее соответствующей обработки является одним из эффективных методов защиты металла от коррозии.

Обработка газовой среды при химической коррозии сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, исключающей возможность химического взаимодействия металла с компонентами газовой среды.

Такую атмосферу называют *защитной*. Для стальных деталей защитной является атмосфера, которая не вызывает окисления, обезуглероживания, науглероживания и наводороживания. Расчет состава защитной атмосферы проводят с использованием констант равновесия соответствующего химического взаимодействия в системе металл – газ.

В настоящее время в промышленности используют защитные атмосферы четырех типов:

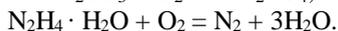
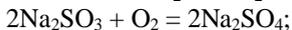
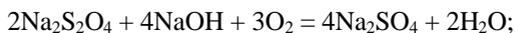
- 1) водород – водяной пар – азот;
- 2) водород – водяной пар – оксид углерода (II) – азот;
- 3) оксид углерода (II) – оксид углерода (IV) – водород – водяной пар – азот;
- 4) азот – оксид углерода (II) – водород.

Для некоторых сплавов (титановых, на никелевой основе) нагрев проводят в вакууме или в инертных газах. Иногда используют атмосферы, способствующие образованию защитных пленок. Так, нержавеющие хромоникелевые стали обрабатывают в атмосфере продуктов сгорания топлива с избытком воздуха, при этом на них образуются надежные защитные пленки. Обработка Mg в среде оксида углерода (IV) и оксида серы (IV) при температуре 550 °C резко уменьшает его окисление за счет образования пленок карбоната и сульфата магния.

Обработка растворов электролитов сводится к уменьшению содержания деполяризатора и введению в растворы ингибиторов коррозии.

Уменьшение содержания деполяризаторов достигается нейтрализацией кислых растворов, вызывающих коррозию с водородной деполяризацией, или удалением кислорода (обескислороживание) при коррозии с кислородной деполяризацией. Нейтрализацию кислых сред проводят негашеной известью или едким натром. Содержание кислорода понижают химическим, термическим и десорбционным способами.

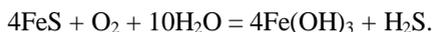
При химическом обескислороживании в воду добавляют восстановители, взаимодействующие с кислородом – гидросульфит натрия, гидразин и др.:



Удалить кислород из воды можно пропусканием ее через свежие железные стружки при 85 °С:



Кислород можно также связать, пропуская воду через слой сульфида железа:



Введение ингибиторов в электролит позволяет уменьшить скорость коррозии. Для охлаждающих и отопительных систем используют ингибитор Антикор-II на основе борной кислоты и глюконатов кальция и натрия. В сильно минерализованных средах применяют ингибиторы ИКБ-4 и ИКБ-8, представляющие производные синтетических жирных кислот.

Легирование металла

Легированием можно значительно повысить коррозионную стойкость металла.

Торможение катодного процесса может быть достигнуто добавками, повышающими перенапряжение катодного процесса. Например, стойкость цинка в кислотах повышается при введении примесей железа, меди, кадмия.

Торможение анодных процессов легированием может быть осуществлено тремя путями. *Первый путь* – уменьшение площади анодных участков за счет повышения чистоты сплава или термообработки. *Второй* – в сплав вводят легкопассивирующиеся добавки (легирование стали Cr или Si). *Третий путь* связан с условиями возможного пассивирования сплава. В качестве добавок используют электроположительные металлы: платина, палладий, рутений. Можно использовать Cu, Ni, W. При этом положительный эффект достигается введением небольшого количества таких добавок (до 1 %).

Повышение коррозионной стойкости металлов легированием особенно эффективно при коррозии в условиях воздействия механических напряжений. Легирование предотвращает не только обычную коррозию, но и коррозионное растрескивание.

Электрохимическая защита

Под электрохимической защитой понимают перевод металла в неактивное состояние путем электродной поляризации. Различают два способа электрохимической защиты. Первый из них, обеспечивающий изменение направления тока в системе металл – электролит, называется катодной защитой. Второй способ, затрудняющий или предотвращающий отдачу металлом электронов, называется анодной защитой.

Катодная защита предотвращает коррозию путем катодной поляризации металла со сдвигом его потенциала в отрицательную сторону. Она сводится к тому, чтобы обеспечить возможность протекания на поверхности металла только катодных процессов.

Впервые идею электрохимической (катодной) защиты высказал Хэмфри Дэви (1824 г.), предложивший защищать медную обшивку кораблей жертвенными железными блоками. Однако идея тогда не прижилась, т. к. защищенные таким образом обшивки быстрее обрастали морскими организмами.

Схема *катодной защиты* представлена на рисунке 1.20.

Отрицательный полюс внешнего источника 4 присоединен к защищаемой металлической конструкции 1, а положительный полюс – к вспомогательному электроду 2, работающему как анод. В процессе защиты анод активно разрушается и подлежит периодическому восстановлению. В качестве материала анода применяют чугун, сталь, уголь, графит, металлический лом (старые трубы, рельсы и т. д.). Наибольшее сопротивление прохождению электрического тока оказывает слой почвы, непосредственно прилегающий к аноду, поэтому последний обычно помещают в так называемую «засыпку» 3 – толстый слой кокса (или угольной крошки), в который добавляют 3–4 части (по массе) гипса и 1 часть поваренной соли. Засыпка имеет высокую электропроводность, что способствует снижению переходного сопротивления почва – анод.

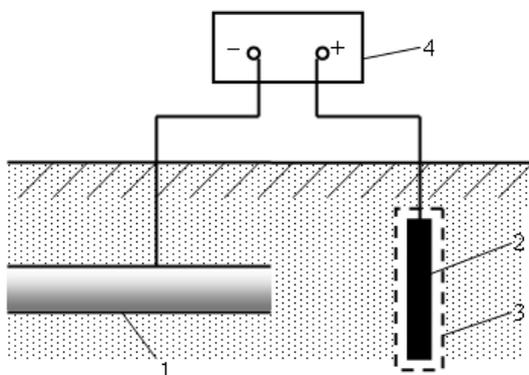


Рисунок 1.20 – Схема катодной защиты внешним током:

1 – металлическая конструкция; 2 – вспомогательны электрод;
3 – слой кокса; 4 – источник тока

Величина необходимого защитного потенциала определяется природой металла, особенностями его коррозионно-электрохимического поведения в условиях протекания коррозионного процесса. Потенциал защищаемой конструкции, измеренный по отношению к электролиту (для магистральных трубопроводов – потенциал труба/грунт), при котором ток коррозии практически равен нулю, называют *защитным потенциалом*. Минимальный защитный потенциал для стальных сооружений, уложенных в песчаных и глинистых грунтах, измеряется от $-0,72$ до $-1,1$ В по медно-сульфатному электроду сравнения. В СНГ для таких сооружений принят потенциал $E_{\text{защ}}(\text{min}) = -0,85$ В.

При анаэробной биокоррозии защитный потенциал должен быть равен $-0,95$ В. Величина же максимального защитного потенциала для сооружений с покрытием $E_{\text{защ}}(\text{max}) = -1,10$ В. Однако, как показала практика, в точках дренажа катодных станций (местах присоединения анодов) защитный потенциал может быть повышен в случае битумной изоляции до $-2,5$ В, а для полимерной и пленочной изоляции – до $-3,5$ В. Это увеличивает эффективность катодной защиты и позволяет сократить число катодных станций в 3–4 раза. Трубопровод значительной протяженности защищается несколькими катодными установками. Основными элементами установки катодной защиты являются катодная станция, анодное заземление и внешняя электрическая цепь трубопровод/анодное заземление. Катодная станция включает источник постоянного тока (преобразователь), контрольно-измерительные, защитные, коммутирующие приборы и устройства. Эффективность катодной защиты характеризуют величиной *защитного факта*

$$Z = (k_1 - k_2) / k_1 \cdot 100,$$

где k_1 , k_2 – показатели скорости коррозии металла соответственно без катодной и при катодной защите, и величиной *коэффициента защитного действия*

$$k_3 = (\Delta m_1 - \Delta m_2) / i_k,$$

Δm_1 , Δm_2 – уменьшения массы металла в коррозионной среде соответственно без катодной защиты и при катодной защите;

i_k – катодная плотность тока.

Катодная защита внешним током нецелесообразна в условиях атмосферной коррозии, в среде пара, в органических растворителях, т. к. в этом случае коррозионная среда не обладает достаточной электропроводностью.

Протекторная защита по принципу действия – это вариант катодной защиты. Принципиальная схема протекторной защиты приведена на рисунке 1.21.

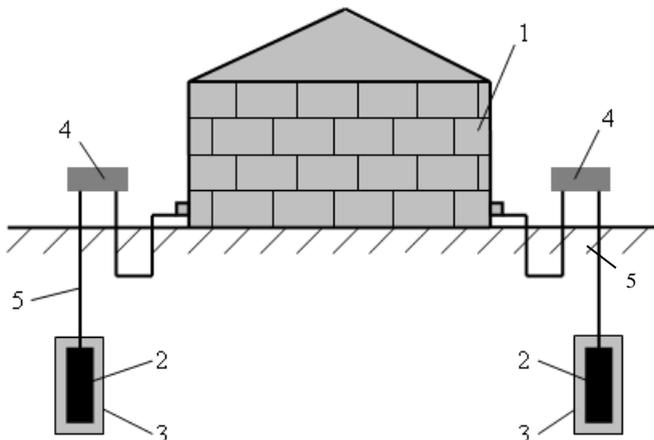


Рисунок 1.21 – Схема протекторной защиты:

1 – защищаемый резервуар; 2 – протектор; 3 – активатор;
4 – контрольно-измерительная колонна; 5 – соединительный провод (кабель)

Протектор, соединенный накоротко с защищаемой конструкцией, создает короткозамкнутый гальванический элемент, который является источником постоянного тока. Защищаемый металл становится катодом, а металл протектора – растворимым анодом. В качестве протектора (см. рисунок 1.21) чаще всего используют магний, цинк и их сплавы. Алюминий применяют реже, т. к. он покрывается оксидной пленкой, пассивирующей его. Неравномерность анодного растворения протектора в системе защиты от подземной коррозии обеспечивается погружением его в смесь гипса, глины, сульфата натрия и других солей (активатор), обладающих повышенной по сравнению с окружающим грунтом проводимостью. Действие протектора ограничивается определенным расстоянием. Максимально возможное удаление протектора от защищаемой конструкции называется *радиусом действия протектора*, который зависит от электропроводности среды и разности потенциалов между протектором и защищаемой конструкцией. Например, радиус действия цинкового протектора в дистиллированной воде составляет 0,1 см; в 0,03%-м растворе NaCl – 15 см, в морской воде – 400 см. Соотношение поверхностей протектора и защищаемого металла находится в пределах от 1/200 до 1/1000. Протекторную (так же, как и катодную) защиту наиболее целесообразно комбинировать с нанесением защитных покрытий. Эффективность защиты при этом возрастает

многократно. Так, если непокрытый стальной трубопровод, уложенный в грунт, требует установления магниевых протекторов через каждые 30 м, то изолированный трубопровод защищается одним таким же протектором на протяжении 8 км.

Преимущества протекторной защиты заключаются в простоте, достаточной эффективности, высоком уровне рентабельности. В некоторых областях применения протекторы являются незаменимыми, например при защите от морской коррозии стальных конструкций, а также защиты металлических деталей кузова автомобиля.

Недостатком протекторной защиты являются некоторая нестабильность защитного тока в процессе эксплуатации (за счет пассивации протектора), относительно малый срок службы протекторов, а также меньшая по сравнению с катодной эффективностью защиты.

Некоторые металлы (например железо, нержавеющие стали) можно надежно защитить, если их потенциал сдвинуть в положительную сторону до значений, лежащих в пассивной области анодной поляризационной кривой. На этом принципе основана анодная защита внешним током, при которой защищаемую конструкцию подсоединяют к положительному полюсу внешнего источника тока, а вспомогательный электрод (катод) – к отрицательному.

Анодная защита – способ предотвращения коррозии путем анодной поляризации металла со сдвигом его потенциала в положительную сторону. Она сводится к тому, чтобы обеспечить создание на поверхности металла защитной пассивирующей пленки. Предложена в 1954 г. С. Эделану.

Анодная защита применима только для металлов и сплавов, которые легко пассивируются при анодной поляризации. Она неосуществима, например, для цинка, магния, кадмия, серебра, меди и медных сплавов. Кроме того, анодная защита опасна: в случае перерыва в подаче тока возможно активирование металла и его интенсивное анодное растворение. Поэтому для такого метода защиты требуется тщательный контроль.

Достоинствами анодной защиты являются малая плотность тока и незначительное потребление электроэнергии, а также возможность защиты на больших расстояниях от катода и в электрически экранированных участках. Для конструкций с небольшой защищаемой площадью можно использовать катодные протекторы. В отличие от анодных протекторов площадь поверхности катодного протектора должна во много раз превышать площадь защищаемой поверхности. Поэтому такой метод защиты (с катодными протекторами) может быть использован не всегда. Применение протекторов с развитой поверхностью (пористых) позволяет уменьшить этот недостаток.

Метод анодной защиты успешно используют в химической промышленности для снижения скорости коррозии низкоуглеродистой стали в H_2SO_4 и в растворах, содержащих аммиак и нитрат аммония, а также для защиты конструкционных материалов, например углеродистой и нержавеющей сталей, способных пассивироваться во многих средах.

2 ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ *d*-СЕМЕЙСТВА

2.1 Общие свойства *d*-металлов

Так называемые *переходные элементы d*-семейства имеют большое значение для материаловедения практически всех отраслей промышленности. К ним относятся металлы, широко используемые в машиностроении и строительной индустрии (железо, хром, никель), в приборостроении и электротехнике (медь, цинк, серебро), в ювелирном деле (золото, платина).

В Периодической системе *d*-элементы (переходные металлы) занимают побочные подгруппы всех восьми групп. В больших периодах – четвертом, пятом и шестом – находятся по 10 *d*-элементов, в последнем (седьмом) находится пока пять *d*-элементов. На внешнем электронном уровне в атомах этих элементов находятся два (или один) *s*-электрон, а на предпоследнем происходит заполнение *d*-орбиталей. Оно начинается у элементов, расположенных в III В-группе (Sc, Y, La), а заканчивается у элементов II В-группы следующего периода (Zn, Cd, Hg).

Особенность электронного строения большинства ионов переходных металлов состоит в том, что их внешние оболочки полностью или частично заполнены *d*-электронами. Исключение составляют ионы III В–VII В-групп в высшей степени окисления, у которых *d*-электроны отсутствуют.

Особенностями электронного строения обусловлены:

- а) большое разнообразие проявляемых степеней окисления;
- б) способность к образованию многочисленных комплексных соединений.

Рассмотрим свойства *d*-элементов, расположенных в четвертом периоде таблицы Менделеева.

Физические свойства

В свободном состоянии все *d*-элементы характеризуются металлическим блеском, значительной тепло- и электропроводностью. Скандий и титан относятся к легким металлам – их плотность равна 3,0 и 4,5 г/см³ соответственно. Остальные элементы имеют плотности выше 6 г/см³ и могут быть отнесены к тяжелым металлам. Все *d*-элементы четвертого периода, кроме цинка, являются тугоплавкими. Некоторые свойства *d*-

элементов приведены в таблице 2.1. Как видно из таблицы, восстановительная способность в растворах одного семейства меняется в широких пределах: скандий, титан, ванадий, марганец обладают высокой металлической активностью; железо, кобальт и никель проявляют среднюю активность, а медь примыкает к благородным металлам.

Таблица 2.1 – Свойства d-элементов

Элемент	Символ	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$r_{эф}, \text{Å}$	$I_1, \text{эВ}$	$\varphi^\circ, \text{В}$	Степени окисления
Скандий	$_{21}\text{Sc}$	1539	2700	1,60	6,56	-2,08	+3
Титан	$_{22}\text{Ti}$	1668	3500	1,46	6,83	-1,63	+2,+3,+4
Ванадий	$_{23}\text{V}$	1900	3400	1,31	6,74	-1,18	+2,+3,+4
Хром	$_{24}\text{Cr}$	1875	2199	1,25	6,76	-0,74	+2,+3,+6
Марганец	$_{25}\text{Mn}$	1244	2120	1,29	7,43	-1,19	+2,+3,+4,+6,+7
Железо	$_{26}\text{Fe}$	1536	2770	1,26	7,90	-0,44	+2,+3,+4
Кобальт	$_{27}\text{Co}$	1495	2255	1,25	7,86	-0,28	+2,+3,+4
Никель	$_{28}\text{Ni}$	1455	2140	1,24	7,63	-0,23	+2,+3,+4
Медь	$_{29}\text{Cu}$	1083	2300	1,28	7,72	+0,34	+1,+2
Цинк	$_{30}\text{Zn}$	419	907	1,33	9,39	-0,76	+2

Химические свойства

На воздухе рассматриваемые металлы устойчивы, за исключением железа, которое под влиянием кислорода и влаги воздуха ржавеет:



При нагревании взаимодействуют с кислородом образуя оксиды, состав которых зависит от условий окисления. Химические свойства оксидов и соответствующих им гидроксидов определяются степенью окисления металла. Общая закономерность состоит в том, что с увеличением степени окисления металла происходит постепенное ослабление основных и усиление кислотных свойств.

Примеры: MnO – основной оксид, Mn_2O_3 и MnO_2 – амфотерные, MnO_3 и Mn_2O_7 – кислотные;

CrO – основной оксид, Cr_2O_3 – амфотерный, CrO_3 – кислотный;

$\text{V}(\text{OH})_2$ – основной гидроксид, $\text{V}(\text{OH})_3$ – амфотерный, а гидроксид ванадия (V) – ванадиевая кислота HVO_3 .

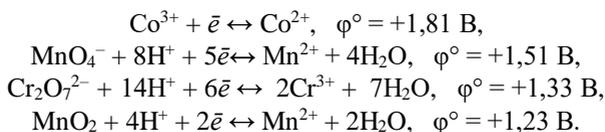
Все рассматриваемые металлы, кроме меди, в ряду напряжений стоят до водорода, поэтому при действии соляной и разбавленной серной кислот они растворяются с образованием хлоридов или сульфатов, в которых металл находится преимущественно в низшей степени окисления.

Концентрированная серная кислота окисляет Sc, Ti, Mn, Zn, Cu с образованием сульфатов. Хром, железо, никель и кобальт под действием концентрированной серной кислоты пассивируются. Под действием

разбавленной азотной кислоты скандий, хром, железо, кобальт, никель, медь и цинк превращаются в растворимые нитраты. Титан, ванадий и марганец в разбавленной азотной кислоте не растворяются. Концентрированная азотная кислота превращает титан в H_2TiO_3 , ванадий в HVO_3 , марганец в $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, но пассивирует хром и железо.

Под действием щелочей металлы, оксиды которых обладают амфотерными свойствами, растворяются с выделением водорода. Например, цинк образует цинкаты $\text{Me}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, железо – ферриты $\text{Me}[\text{Fe}(\text{OH})_4]$, титан – титанаты $\text{Me}_2[\text{Ti}(\text{OH})_6]$. Ванадий и хром окисляются расплавленными щелочами с образованием ванадатов MeVO_3 и хроматов Me_2CrO_4 .

Окислительные свойства. В то время как переходные металлы в свободном состоянии являются активными восстановителями, их соединения, особенно те, в которых они находятся в высшей степени окисления, – сильные окислители. Приведем значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов некоторых систем:



Комплексообразование. Переходные металлы, особенно Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} являются активными комплексообразователями. Они образуют много разнообразных комплексов. К наиболее распространенным лигандам нужно отнести аммиак и разные амины, CN^- , CNS^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (оксалат-ион), F^- , Cl^- , OH^- , H_2O . Комплексообразование существенно изменяет свойства ионов переходных металлов. Так, ионы Cu^{2+} голубого цвета, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – темно-синего, Ni^{2+} – зеленый, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – синий и т. д. Ион Ag^+ дает малорастворимое соединение AgCl , хлорид $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ в воде хорошо растворим. Выше было указано, что ион Co^{3+} является очень сильным окислителем, легко переходит в Co^{2+} . Однако аммиакат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – сильный восстановитель и легко превращается в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Стандартный потенциал ионов железа $\varphi^\circ\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ В}$, потенциал системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равен $+0,42 \text{ В}$, а для комплексов с ортофенантролином $\varphi^\circ = +1,14 \text{ В}$.

Следует отметить, что свойства лигандов также сильно отличаются от свойств тех же частиц в некоординированном состоянии. Так, например, известно, что KCN является сильным ядом, вместе с тем ионы CN^- в составе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нетоксичны. Ионы Cl^- , находящиеся во внутренней сфере прочных комплексов хрома или кобальта, не осаждаются ионами

серебра. Известно, что аммиак в водных растворах является основанием. В то же время координированный аммиак в комплексах Pt (IV) отщепляет протоны, т. е. является кислотой. Рассмотрим более подробно свойства некоторых наиболее важных представителей *d*-элементов.

2.2 Железо, кобальт, никель и их соединения

На долю железа приходится 1,5 % от общего числа атомов земной коры, на долю кобальта – 0,01 %, на долю никеля – 0,003 %. В глубинах Земли их значительно больше. Железные метеориты в среднем состоят из 90 % Fe, 8,5 % Ni и 0,5 % Co, остальное – примеси других элементов.

Важная железная руда – красный железняк Fe₂O₃. Из некоторых его сортов готовят минеральные краски (охру, железный сурик). Из магнитного же-лезняка Fe₃O₄ и из красного железняка получают в домнах чугун, а из чугуна – железо и сталь. Магнитный железняк – простейший феррит железа (II) Fe(FeO₂)₂. Кроме того, встречается бурый железняк Fe₂O₃·2Fe(OH)₃, сидерит FeCO₃, железный колчедан (или пирит) FeS₂ и др. Кобальт и никель встречаются в виде сульфидов ЭС и соединений ЭAs₂, ЭAsS.

Чистое железо плавится при 1535 °С. Ниже этой температуры до 1398 °С существует δ-железо. От 1398 °С до 910 °С существует γ-железо. Ниже 910 °С стабильно β-железо. При 768 °С (точка Кюри) и ниже железо становится ферромагнитным (α-Fe). Кобальт ферромагнитен, точка Кюри ~ 1150 °С. Никель более слабый ферромагнетик, чем железо (точка Кюри 360 °С).

Чистые металлы семейства железа прочные и пластичные. На эти свойства сильно влияют загрязнения. Самое активное – железо. Для железа, кобальта и никеля, соответственно, электродные потенциалы систем Э/Э²⁺ равны –0,441, –0,277 и –0,250 В. Электродный потенциал Fe/Fe³⁺ равен –0,425 В. Разбавленные соляная, серная и азотная кислоты растворяют эти металлы, переводя их в Э²⁺-ионы. Металлы вытесняют водород из растворов серной и соляной кислот, а реакция с раствором азотной кислоты идет по уравнению:

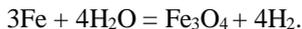


Более концентрированная азотная и горячая концентрированная серная кислота окисляют железо до Fe (III) (выделяются NO и SO₂), например:



Концентрированная азотная кислота (ρ = 1,4 г/см³), содержащая растворенный оксид азота NO₂, пассивирует железо, кобальт и никель, образуя на их поверхности оксидные пленки. В этом случае они перестают растворяться в кислотах и не вытесняют из растворов солей металлы, стоящие правее их в ряду напряжений. В щелочных растворах все три

металла более коррозионно устойчивы. С водой они не реагируют в обычных условиях, но при температуре красного каления железо взаимодействует с парами воды:



При комнатной температуре на воздухе окисление никеля идет медленно, кобальта и железа – быстрее. При сгорании образуют оксиды Fe_2O_3 , CoO , NiO . Железо образует также оксиды FeO , Fe_3O_4 и FeO_3 . Последний очень неустойчив. Кобальт образует оксиды CoO , CoO_2 , Co_3O_4 . Самый устойчивый из них CoO . Никель образует оксиды NiO и Ni_2O_3 . Из гидроксидов наибольшее значение имеют гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ и $\text{Э}(\text{OH})_3$. Некоторые признаки амфотерности проявляют $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Формулы таких оксидов, как FeO , CoO , NiO и др., условны. Эти оксиды, как правило, имеют нестехиометрический состав. Например, исследование состава востита FeO показало, что его состав должен быть выражен формулой Fe_{1-x}O . С ростом значения x уменьшается плотность соединения.

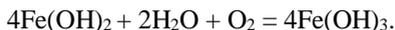
Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Fe}(\text{OH})_3$, соли железа (II) обладают более ионным характером, чем соли железа (III). Последние заметнее гидролизуются, в отличие от солей Fe (II). Комплексные соединения Fe (III) и Co (III) более устойчивы, чем Fe (II) и Co (II). Co^{3+} и Ni^{3+} – неустойчивые ионы. Ni^{3+} – сильный окислитель.

Восстановительные свойства оксидов и гидроксидов двухзарядных элементов усиливаются в направлении от никеля к железу, а окислительные свойства соединений трехзарядных элементов усиливаются в обратном направлении.

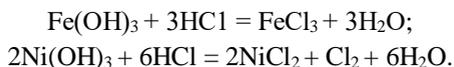
Получить $\text{Ni}(\text{OH})_3$ из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ можно только действием сильных окислителей, например:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окисляется на холоде кислородом воздуха:



Взаимодействие соляной кислоты с гидроксидами никеля (III) и железа (III) идет следующим образом:

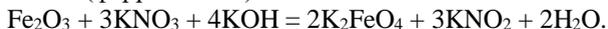


Под действием хлора (в нагретом состоянии) железо образует FeCl_3 , а кобальт и никель – дихлориды. Трихлорид железа – слабый окислитель, но его используют, например, для травления меди и ее сплавов.

Соли никеля (II) зеленого цвета; соли кобальта (II) синие, а их растворы и кристаллогидраты розовые; соли железа (II) зеленоватые, соли железа (III) –

бурые. Наиболее важные соли: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора), $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (железо-аммонийные квасцы), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Все хлориды, нитраты и сульфаты железа, кобальта и никеля растворимы в воде, карбонаты и фосфаты почти нерастворимы.

При сплавлении Fe_2O_3 с KNO_3 и KOH образуется калийная соль железной кислоты (феррат калия):



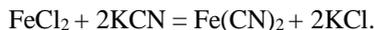
Свободная железная кислота не получена. Известна соль BaFeO_4 .

Железо, кобальт и никель поглощают водород, но определенных соединений с ним не дают. Нитриды неустойчивы, но, образуясь на поверхности стальных изделий при насыщении их азотом в атмосфере аммиака, делают эти изделия более коррозионно устойчивыми и более твердыми. Стали, легированные металлами, имеющими большое сродство к азоту (титан, ванадий, хром, марганец), лучше азотируются.

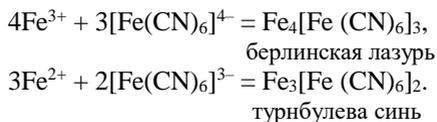
Железо, кобальт, никель образуют карбиды типа $\text{Э}_3\text{C}$. Карбид железа играет большую роль в системе Fe-C . Бор и кремний в стали улучшают ее качество, а сера и фосфор сильно ухудшают.

Сульфиды ЭС можно получить действием сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на растворы солей и сухим путем. Соль FeS обычно служит исходным веществом для получения H_2S .

Железо образует устойчивые цианиды:

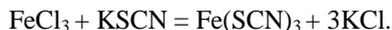


Аналогично получают $\text{Fe}(\text{CN})_3$. При действии на эти цианиды избытком KCN получают комплексные соли гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль) и гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль). Данные реагенты используют для обнаружения Fe^{3+} -иона (желтая соль) и Fe^{2+} -иона (красная соль) при $\text{pH} \leq 7$:



Берлинская лазурь используется как синяя краска.

При добавлении роданида калия KSCN к растворам солей железа (III) раствор окрашивается в кроваво-красный цвет из-за образования роданида железа (III):



Эта реакция используется для открытия Fe^{3+} -иона.

Кобальт (II) образует устойчивые простые соли и неустойчивые комплексные соединения $K_2[Co(SCN)_4]$, $K_4[Co(CN)_6]$ и др., которые легко переходят в соединения кобальта (III) $K_3[Co(CN)_6]$ и т. д. Никель же (II) образует много устойчивых комплексных соединений, например $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$, $K_2[Ni(CN)_4]$. Вторая соль служит для нанесения никелевых покрытий электрохимическим путем. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ -ион темно-синего цвета.

Интересными соединениями являются карбонилы металлов семейства железа. Атомы железа имеют четыре свободных места для электронов в подуровне $3d$ и шесть мест в подуровне $4p$. Под давлением 10^7 Па и при $200^\circ C$ образуется жидкий пентакарбонил железа: $Fe + 5CO = Fe(CO)_5$, в котором атомы углерода – доноры электронов, атомы железа – акцепторы пяти пар электронов. Для такого взаимодействия необходима перегруппировка электронов в $3d$ -подуровне, требующая некоторой энергии активации. Атомы никеля могут принять только восемь электронов на те же подуровни, поэтому образуется карбонил состава $Ni(CO)_4$. Хром же образует $Cr(CO)_6$.

При $250^\circ C$ карбонил железа разлагается, чем пользуются при получении чистого железа для электро- и радиотехнических целей. Карбонил никеля разлагается при $200^\circ C$, а тетракарбонил кобальта еще менее устойчив. Пентакарбонил железа растворяется в бензине, но нерастворим в воде. Его используют как антидетонатор в моторном топливе.

Применение железа, кобальта и никеля. Эти металлы играют огромную роль в народном хозяйстве. Железо – основа развития машиностроения. Кобальт и никель – важные компоненты специальных легированных сталей, жаропрочных и сверхтвердых материалов, применяемых для изготовления конструкционных материалов, используемых при производстве различных видов транспорта.

Много никеля расходуется в производстве щелочных аккумуляторов для создания антикоррозионных покрытий. Никель и кобальт используются для изготовления сплавов, необходимых в вакуумной технике, электро-, радио- и светотехнике. Например, *ковар* (53,8 % Fe, 29 % Ni, 17 % Co и 0,2 % Mn) хорошо спаивается в стекло и устойчив против действия ртутных паров. Хорошо спаивается в стекло и *платинит* (46 % Ni, 0,15 % C, остальное Fe). *Инвар* (36 % Ni по 0,5 % C и Mn, остальное Fe) имеет малый термический коэффициент расширения и служит хорошим материалом для изготовления различных приборов. *Нихром* (67,5 % Ni, 16 % Fe, 15 % Cr, 1,5 % Mn или 80 % Ni и 20 % Cr) имеет большое электросопротивление и высокую жаропрочность, поэтому применяется в виде проволоки для изготовления нагревательных приборов и термопар. Высокое электросопротивление имеют *константан* (45 % Ni, 54 % Cu), *стеллит* (по 35 % Co и Cr, 15 % W, 13 % Fe и 2 % C), который остается твердым даже при $1000^\circ C$.

Ряд сплавов Fe, Co, Ni имеет магнитоstrictionные свойства (изменяют размеры при намагничивании и перемагничивании), поэтому используются

в ультразвуковой технике. Специальные сорта никеля, очищенные карбонильным или электролитическим способом, находят широкое применение в деталях электровакуумных приборов и ядрах оксидных катодов, для чего никель активируют кремнием или вольфрамом.

2.3 Хром, молибден, вольфрам и их соединения

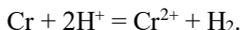
Общая характеристика подгруппы хрома. Электронная конфигурация хрома и молибдена $(n-1)d^5ns^1$, вольфрама $(n-1)d^4ns^2$. Степень окисления +6. Для хрома еще характерны степени окисления +3 и +2. Соединения хрома (II) – сильные восстановители. Окисляются на воздухе, если только Cr^{2+} -ион не стабилизирован за счет комплексообразования. В трехзарядном состоянии хром близок к алюминию. По свойствам близки соединения молибдена и вольфрама. Для них характерны степени окисления +4 и +6.

Высшие оксиды всех трех элементов имеют формулы ЭО_3 , отвечающие им кислоты – $\text{H}_2\text{ЭО}_4$. Растворимость, окислительное действие и сила кислот уменьшаются с ростом порядкового номера элемента. Молибден образует с фтором гексафторид MoF_6 , вольфрам – WF_6 , а также WCl_6 и WBr_6 . Связи в этих галогенидах ковалентные, они летучи и гидролизуются в воде. Молибден и вольфрам образуют пентагалогениды MoCl_5 , WCl_5 и др. Хром реагирует со всеми галогенами, но не образует гексагалогенидов. Эти элементы имеют значительное сходство с элементами подгруппы VB. Имеют большую твердость, тугоплавкие. Их механические свойства зависят от чистоты. Очищенные электронно-лучевой плавкой в вакууме, они становятся пластичными и протягиваются в тонкую проволоку. Электролитически полученный хром содержит до 3,36 л водорода на 1 кг металла. Он более тверд и менее пластичен, чем молибден и вольфрам.

Восстановительная активность металлов подгруппы VIB растет с уменьшением порядкового номера. Однако, благодаря устойчивой оксидной пленке, только хром является пассивным металлом в широком интервале температур. Молибден и вольфрам начинают окисляться на воздухе при температуре 250–400 °С. При 500 °С быстро образуется оксид желтого цвета WO_3 , а при 600 °С – MoO_3 . Оксиды летучи (особенно MoO_3) их пленки на металлах не защищают от дальнейшего окисления. Использование изделий из этих металлов при высокой температуре требует создания водородной или инертной среды. Хром окисляется при нагревании только в виде порошка. Сплавы железа с хромом (и никелем) нержавеющей. Молибден и вольфрам поглощают водород только при 1200 °С и выше, при охлаждении его содержание в металлах уменьшается. Хром с водородом образует неустойчивые гидриды CrH и CrH_2 , разлагающиеся при нагревании. Хром, молибден и вольфрам не реагируют с ртутью и не образуют амальгам. При нагревании с углеродом и углеводородами до 1200–1400 °С образуют карбиды W_2C , WC , Mo_2C , MoC (являющиеся

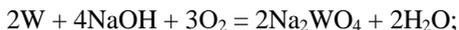
фазами переменного состава) и различные карбиды хрома. Эти металлы образуют силициды, бориды, сульфиды, фосфиды, нитриды различного состава. Нитриды весьма тверды, но химически не очень устойчивы, карбиды же в обычных условиях довольно устойчивы.

Молибден и вольфрам при 700 °С и выше окисляются парами воды до триоксидов. В обычных условиях хром не взаимодействует с водой и азотной кислотой (пассивируется), но реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами:



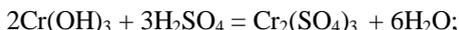
Пассивированный хром имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал (~1,3 В), стандартный потенциал Cr/Cr^{3+} равен -0,74 В.

Молибден и вольфрам растворяются в «царской водке», в смеси азотной и плавиковой кислот. Молибден растворяется в азотной кислоте и при нагревании в концентрированной серной кислоте. В присутствии окислителей (KNO_3 , KClO_3 и др.) или при доступе воздуха все металлы этой подгруппы взаимодействуют с расплавленными щелочами, K_2CO_3 и т. д.:

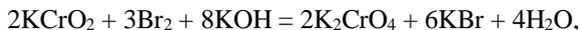


Наиболее важные оксиды хрома: монооксид CrO , полутороксид Cr_2O_3 и триоксид CrO_3 . Монооксид и $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – соединения основного характера, Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерные, CrO_3 , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – кислотные. Из оксидов молибдена и вольфрама, кроме триоксидов, устойчивы MoO , MoO_2 , WO_2 .

Полутороксид хрома – зеленое малоактивное вещество. Свежеосажденный гидроксид хрома (III) растворяется в кислотах и щелочах:



Известны соли хрома (III): $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квасцы – $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и другие соединения хрома (III) переводятся в соединения хрома (VI) окислителями в щелочной среде:

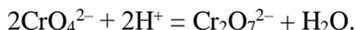


и при сплавлении на воздухе

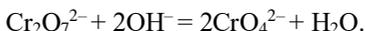


В растворе CrCl_3 цвет меняется от фиолетового до зеленого за счет изменения состава комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Оксид хрома (VI) – темно-красные игольчатые кристаллы, энергично притягивающие воду. Это сильнейший окислитель. Сухой CrO_3 воспламеняет спирты и другие органические вещества. При растворении его в воде образуется хромовая кислота H_2CrO_4 , а затем двуххромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В растворах хроматов при подкислении происходит переход в дихроматы:



При подщелачивании дихроматы переходят в хроматы:

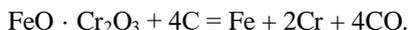


Соединения хрома (VI) – окислители, особенно в кислой среде:



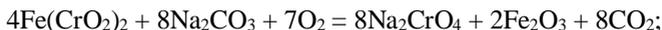
Соединения хрома ядовиты, работать с ними следует осторожно. Соли хромовой кислоты сходны с солями серной кислоты. Хромат бария BaCrO_4 почти нерастворим в воде, как и BaSO_4 . Оксиды MoO_3 и WO_3 мало растворимы в воде, а со щелочами образуют молибдаты и вольфраматы.

Получение и применение хрома, молибдена, вольфрама и их соединений. Хром встречается в природе в основном в виде хромита железа $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Из него получают феррохром восстановлением в электропечах углеродом:



Феррохром используют для легирования сталей. В индивидуальном состоянии хром получают по следующим стадиям:

1) сплавление хромита с содой на воздухе



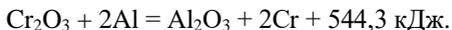
2) растворение хромата натрия и отделение его от Fe_2O_3 ;

3) перевод хромата в дихромат путем подкисления раствора и кристаллизация дихромата;

4) получение чистого полутороксида хрома восстановлением дихромата углем:

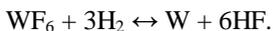


5) алюминотермическое получение хрома:

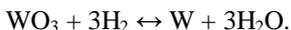


Электролитический хром получают электролизом растворов дихроматов с добавкой сульфата хрома. Одновременно выделяется водород, который частично поглощается хромом. Полученный хром переплавляют в вакууме.

Для получения Mo и W природные соединения (MoS_2 , $x\text{FeWO}_4$, $y\text{MnWO}_4$ и др.) сначала переводят в оксиды или галогениды, затем восстанавливают, например водородом:



Так из газовой фазы образуется очень чистый вольфрам. Получают его также по уравнению реакции:



Этот процесс протекает ступенчато, начинается при 400 °С, заканчивается при 700 °С с образованием серого порошка вольфрама. Порошок помещают в трубки с плунжерами, через которые подают переменный ток. Происходит сильное нагревание и спекание его под большим давлением. Получается *штабик*, который при последовательных операциях подвергают ковке при повышенной температуре на специальных ковочных машинах. После этого он становится пластичным и поддается прокатке (*порошковая металлургия*). Из таких компактных заготовок молибдена и вольфрама тянут проволоку, ленту, пластины. Вольфрамовая проволока может быть в диаметре до 15 мкм, очень гибкая. Вольфрам при такой обработке имеет волокнистую структуру.

Спиральные нити для ламп накаливания изготавливают намоткой вольфрамовой нити на молибденовую проволоку (*кери*), которую затем химически вытравливают раствором 50 % HNO₃, 30 % H₂SO₄ и 20 % воды при 90 °С. К сожалению, при нагревании волокнистого вольфрама выше 1000 °С он становится хрупким из-за рекристаллизации. Рекристаллизация тормозится введением в порошкообразный вольфрам перед спеканием кремнеалюминиевой или кремнеториевой присадок, оксида тория и др. Этим повышается температура начала рекристаллизации и увеличивается срок службы вольфрамовых нитей. Вольфрам из всех металлов имеет наивысшую температуру плавления, небольшую скорость испарения, малый коэффициент линейного расширения, значительную теплопроводность и относительно низкую электрическую проводимость. Это дает возможность нагревать его до высокой температуры при малом расходе электроэнергии.

Из всех тугоплавких металлов вольфрам занимает особое место в производстве электровакуумных приборов. Он используется не только для изготовления нитей накала в осветительных лампах, но также в качестве источника электронов в мощных электронных лампах. *Молибден* – тоже один из основных материалов для изготовления электровакуумных приборов. Он хорошо формуется, режется и штампуются при 90–160 °С, лучше при 500 °С. Из него готовят аноды генераторных ламп, аноды сложного профиля с хорошей теплоотдачей, выводы в лампах с вольфрамовыми катодами, так как он хорошо впаивается в тугоплавкое (молибденовое) стекло. Из молибдена делают держатели вольфрамовых спиралей осветительных ламп, его используют для изготовления катодов с активированной торием поверхностью. Из молибдена делают электроды стекловаренных печей, спирали для электропечей для работы в атмосфере водорода, препятствующей образованию оксидов молибдена. Молибден

используют в производстве защитных кожухов для термодпар. Из молибдена и вольфрама изготавливают термодпары для измерения высоких температур. При 1000–1800 °С в атмосфере водорода и тетрахлорида кремния на поверхности молибдена образуется слой силицида MoSi_2 толщиной до 0,025 мм, полностью защищающий его на долгое время от окисления при 1100 °С. Силидированные металлы применяются, например, для изготовления сопел реактивных двигателей и в других целях.

Хром, молибден и вольфрам широко используются для легирования сталей, никелевых и медных сплавов. При содержании хрома более 12 % сталь становится коррозионностойкой. Нержавеющие стали с добавками молибдена более жаропрочны и лучше свариваются. Хром в большом количестве идет для гальванических покрытий на стальных изделиях. Лучшие покрытия хромом получаются при нанесении их на подслои никеля или меди.

Порошок карбида вольфрама WC по твердости близок к алмазу, служит для получения металллокерамических пластин с кобальтом в качестве связующего (марка WK-6), которые используют для изготовления режущего инструмента (резцов, сверл, фрез) для обработки самых твердых материалов. Карбид хрома Cr_3C_2 в сплаве с никелем тоже обладает высокими режущими свойствами. Поверхность стали, содержащей хром, сильно упрочняется за счет образования на ней карбидов или нитридов. Оксид хрома (III) служит для полирования и шлифования разных изделий, применяется в производстве искусственных рубинов. Хроматы и дихроматы используют в качестве окислителей. Смесь дихромата калия с серной кислотой (хромовая смесь) применяют для очистки химической посуды от загрязнений.

2.4 Медь, серебро, золото и их соединения

Общая характеристика элементов подгруппы меди. Электронная конфигурация $(n-1)d^{10}ns^1$. Хотя на внешнем электронном уровне у них находится по одному s -электрону (как и в щелочных металлах), элементы подгруппы IB – d -элементы, так как последний электрон попадает в $(n-1)d$ -подуровень, а не в ns , как у щелочных металлов. Поэтому элементы подгруппы меди не похожи на щелочные металлы, а похожи на переходные элементы, предшествующие им в соответствующих периодах. Хотя $(n-1)d$ -подуровень в их атомах содержит 10 электронов, но он еще не стабилен. Эти атомы, возбуждаясь, проявляют степень окисления не только +1, но и +2, +3. Таким образом, их высокая степень окисления не совпадает с номером группы.

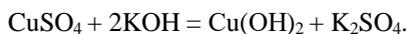
Для меди наиболее характерны степени окисления +2 (чаще) и +1, для серебра – +1, для золота – +3 (чаще) и +1. Пока достраивается $(n-1)d$ -

подуровень в предшествующих элементах больших периодов, их атомные радиусы мало изменяются, поэтому у меди, серебра и золота атомные радиусы значительно меньше, чем у калия, рубидия и цезия. Заряд ядра меди и серебра на 10 единиц больше, чем у калия и рубидия, а золота на 24 единицы больше, чем цезия. В связи с этим прочность связи внешних электронов у элементов подгруппы меди значительно больше, чем у калия, рубидия, цезия, и потенциалы ионизации намного выше, особенно у золота (9, 22 В). В результате у элементов подгруппы меди небольшая химическая активность (особенно у золота, на котором сказывается еще и влияние лантаноидного сжатия). Стандартные электродные потенциалы у них положительные.

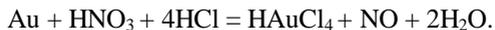
Медь, серебро, золото – слабые восстановители, окисляются с трудом. Обладают высокими температурами плавления (~1000 °С) и кипения, большой плотностью. Легко куются и прокатываются, тепло- и электропроводны. В силу большой химической устойчивости золото и серебро находятся в природе в самородном состоянии. Эти металлы и их сплавы известны с древних времен, издавна применяются в различных денежных системах. Медь и ее сплавы (бронза, латунь) использовались для изготовления оружия, украшений, домашней утвари.

Серебро и золото не окисляются кислородом воздуха. Медь окисляется до черного оксида CuO при ~400 °С. Выше 400 °С образуется красный полухлорид меди. Известны нерастворимые в воде оксиды серебра и золота основного характера $\text{Э}_2\text{O}$, при нагревании разлагаются. Слабо реагирует с водой только Ag_2O , образуя неустойчивый гидроксид AgOH . Гидроксиды CuOH и AuOH тоже малоустойчивы. Все три гидроксида – нерастворимые слабые основания.

Гидроксид меди (II) получают реакцией обмена, например:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – сине-голубой осадок, амфотерен (кислотные свойства выражены слабо), хорошо растворим в кислотах и очень слабо в концентрированных щелочах. Во втором случае образуются гидроксо-(II)-купраты, например $\text{K}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$. У золота (III) известен оксид Au_2O_3 и гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ – амфотерные, неустойчивые соединения. $\text{Au}(\text{OH})_3$, растворяясь в соляной кислоте, образует комплексную золотохлористоводородную кислоту HAuCl_4 . Она же получается при растворении золота в «царской водке»:



Серебро и медь хорошо растворяются в концентрированной серной и в азотной кислотах. Образующиеся сульфат меди CuSO_4 (вернее, медный

купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и нитрат серебра (ляпис) AgNO_3 – наиболее распространенные соли этих металлов.

Золото растворяется в селеновой кислоте, образуя селенат золота (III). Все три металла, примененные в качестве анода при электролизе растворов их солей, растворяются. Этим пользуются для поддержания концентрации ионов Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} в гальванических ваннах меднения, серебрения и золочения.

При нагревании медь сгорает в хлоре и в парах серы, образуя CuCl_2 и Cu_2S . Серебро и золото более пассивны к хлору. Еще пассивнее золото по отношению к сере. Известны хлориды AgCl и CuCl , нерастворимые в воде бесцветные соли. Еще менее растворимы бромид и иодид серебра (AgBr , AgI). Галогениды серебра хорошо растворяются в растворе аммиака:



а также в растворах KCN и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, образуя комплексные соли $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Реакцию $\text{Hal}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgHal}$ (протекают обычно в кислой среде) используют для качественного обнаружения ионов Cl^- , Br^- , I^- в водных растворах.

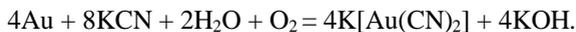
Галогениды золота (I) неустойчивы и диспропорционируют по схеме:



Многие соединения металлов со степенью окисления +1 подгруппы меди бесцветны, однако их соединения с высшей степенью окисления окрашены.

Из сульфидов известны соединения типа $\text{Э}_2\text{S}$ и ЭС , а у золота, кроме этого, неустойчивое соединение Au_2S_3 . Наиболее устойчивы Cu_2S , Ag_2S и Au_2S . При действии H_2S на растворы солей меди (II) образуется черный осадок CuS , а из растворов серебра (I) выпадает черный осадок Ag_2S .

Комплексные соли однозарядных металлов подгруппы меди, например $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, стабильны. Растворы этих солей используют для получения качественных покрытий при серебрении и золочении изделий, в частности волноводов. Эти соли получают при извлечении самородных золота и серебра из природных пород цианидным способом:



Такие реакции возможны потому что $[\text{Э}(\text{CN})_2]^-$ -ионы отличаются устойчивостью. В присутствии CN^- -ионов в растворе окислительный потенциал золота и серебра сильно снижается и становится возможным окисление данных металлов кислородом воздуха. Из указанных комплексных соединений золото (серебро) выделяют электролизом или действием цинка. Медь получают из природных сульфидных руд после их предварительного обогащения (флотации) и окисления. Для электротехнических целей сырую медь подвергают электролитическому рафинированию.

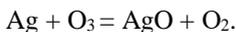
Металлы подгруппы меди не растворяются в соляной кислоте. В присутствии же воздуха медь медленно растворяется в ней:



Аналогично, благодаря большому сродству серебра к сере, на поверхности серебра в атмосфере, содержащей сероводород, образуется сульфид:



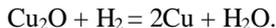
Этой реакцией объясняется постепенное почернение серебряных изделий в помещении. При почернении паянных серебром контактов в радиотехнических установках заметно возрастает их сопротивление. Серебро реагирует с озоном:



С углеродом, азотом и водородом все эти металлы непосредственно не взаимодействуют. Медь и серебро растворяют водород, который делает их хрупкими. Углерод растворяется незначительно в расплавах металлов, полученные косвенным путем карбиды (гидриды и нитриды) неустойчивы.

Применение меди, серебра, золота и их соединений. Из металлов этой подгруппы наиболее доступным и часто используемым является медь. Электролитически рафинированную медь с содержанием 99,90–99,95 % меди используют для изготовления кабелей, проводов, контактов. Сплавы меди с добавками цинка (*латунь*), никеля (*мельхиор*, *нейзильбер*), олова (*бронза*), бериллия, алюминия и других находят широкое применение в судо-, авто-, авиа- и аппаратостроении, для изготовления литых изделий, посуды и пр.

В производстве вакуумных приборов применяют исключительно чистую медь. Обычная вредная примесь кислорода в меди (даже в электролитической) содержится в виде Cu_2O . Этот оксид образует эвтектику при 0,39 % кислорода, плавящуюся при 1065 °С. При отжиге такой меди в атмосфере водорода она становится хрупкой поскольку водород вступает в реакцию:



Получающийся водяной пар разрывает твердый металл, создавая мелкие трещины. Это явление называют *водородной болезнью*. Она не позволяет проводить термическую обработку обычных сортов меди в водородной атмосфере. Электролитическая холоднокатаная медь после отжига в водороде становится хрупкой и непригодной для изготовления вакуумных приборов.

Бескислородную медь высокой проводимости получают из обычных сортов меди или из электролитической меди путем плавки в атмосфере чистого сухого оксида углерода. В такой меди остается меньше 0,05 %

примесей. Путем плавки в вакууме наиболее чистых сортов меди получают образцы, в которых содержится не более 0,01 % примесей. Вакуумная медь имеет большую плотность, чем бескислородная. Для электровакуумной промышленности из нее получают медные листы, ленты, полосы, трубы, прутки, проволоку. Медь используют для изготовления анодов мощных генераторных ламп, разных деталей магнетронов, волноводов высокочастотных приборов. При этом важную роль играет большая теплопроводность меди, газонепроницаемость и возможность получения вакуумно плотных спаев со стеклом.

Чистую медь используют для электролитических ванн меднения. Из чистой меди делают выпрямители. Для этого из пластин толщиной 1 мм штампуют диски, которые очищают и обезжиривают в 30%-м растворе NaOH, моют в проточной воде. Затем их подвергают декапированию в течение 15 с в концентрированной HNO_3 и опять моют проточной водой. После сушки диски нагревают 5 мин при 1040°C в электрической печи. На их поверхности образуется тонкий слой оксида меди (I) Cu_2O . Затем диски переносят во вторую печь, где их прогревают при $450\text{--}600^\circ\text{C}$ 10 мин. При этом слой Cu_2O поглощает некоторое количество кислорода; частично образуется CuO , в связи с чем оксидный слой становится полупроводником *p*-типа. Затем одну сторону пластин механически очищают до чистой меди, служащей одним из электродов. Другим электродом служит слой металла, которым покрывают оксид меди (невыпрямляющий контакт). Слой монооксида меди, непосредственно прилегающий к медному диску, имеет проводимость *n*-типа из-за избытка медных атомов сверх стехиометрического. Таким образом, между металлическими электродами создается *p-n*-переход в оксидном слое различной природы и разного состава. Толщина всего оксидного слоя не больше 0,05–0,06 мм.

Оксид меди (I) в обычных условиях находится в термодинамически неравновесном состоянии (закаленное состояние) с некоторым избытком кислорода сверх стехиометрического. В равновесном состоянии сверхстехиометрическое содержание кислорода меньше и проводимость тоже меньше.

Химическая связь в кристаллах Cu_2O в значительной мере ковалентна. Каждый атом кислорода в решетке окружен тетраэдрически четырьмя атомами меди, каждый атом меди находится между двумя атомами кислорода.

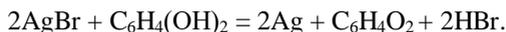
Серебро и золото – фондовые металлы и подлежат особому учету и хранению. Серебро в виде сплавов используют для припоев. Места спаев в радиоаппаратуре и провода серебрят в целях увеличения проводимости и сохранения ее стабильности. Золото используют для создания невыпрямляющих контактов с полупроводниками, а сплавы с серебром –

для получения изделий. Серебро и золото используют для золочения и серебрения изделий.

Понятие о химии фотографического процесса и о фотолитографии.
Многие соли серебра чернеют на свету, так как они светочувствительны и разлагаются, выделяя серебро. Галогениды серебра, особенно бромид, широко используют в фотографии. Их наносят в виде фотоэмульсии (точнее, суспензии в растворе желатина) на пленку, пластину или бумагу и сушат в темноте. При экспонировании световое излучение от предмета фокусируется на фотопленку и зерна бромида (галогенида) серебра, поглощая кванты энергии, переходят в возбужденное состояние:

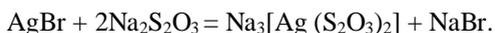


В результате бромид разлагается и получается скрытое (из-за малого количества образовавшегося серебра) изображение. Для получения видимого изображения пленку проявляют в растворе восстановителей (чаще всего в окси- и аминопроизводных) с различными добавками. Схема процесса проявления может быть следующей:



Для нейтрализации HBr в проявительную смесь вводят поташ K_2CO_3 или соду Na_2CO_3 . Проявление начинается и быстро развивается у поверхности частиц скрытого изображения, находящихся на микрокристаллах AgBr. Согласно теории А. И. Рабиновича, это объясняется так. У частиц скрытого изображения адсорбируются молекулы проявителя, концентрация их увеличивается и вместе с ней увеличивается скорость восстановления AgBr. Восстановленные атомы серебра укрупняют центр проявления и площадь его увеличивается. Доказано, что проявителями могут быть такие органические вещества, которые способны адсорбироваться на поверхности центров скрытого изображения. Вокруг кристаллов AgBr, на которых нет центров проявления, процесс протекает очень медленно. В результате получается очень большая разница во времени проявления различных кристаллов бромида серебра, освещенных и неосвещенных.

Таким образом, центры скрытого изображения являются каталитическими центрами, ускоряющими процесс восстановления микрокристаллов бромида. Проявление прекращают в нужный момент, пленку промывают и оставшийся неиспользованный бромид серебра удаляют с пленки раствором тиосульфата натрия (фотогипосульфита):



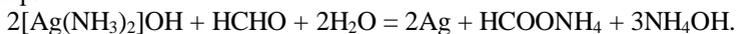
После промывки в воде и сушки получают негатив, который используют для получения позитивного изображения на фотобумаге подобным способом.

Соединения серебра и меди широко используют в изготовлении печатных схем, микромодулей, твердых и пленочных схем. Особое значение в современной технологии изготовления миниатюрных радиосхем приобрела техника точного травления – точечная и по рисунку. Для этого широко применяют фотолитографический метод. Он заключается в следующем. На поверхность твердого тела (кристалла) наносят слой фотоэмульсии, называемой фоторезистом (от фр. *resister* – сопротивляться). Фоторезист способен полимеризоваться под действием ультрафиолетового облучения, после чего может противостоять действию травителей. Свойствами фоторезистов обладают, например, желатин с добавками дихромата калия, спирта и аммиака, поливиниловый спирт с дихроматом аммония и другие вещества. Фотографическим способом получают шаблон (маски) – четкий черно-бесцветный рисунок на фотопластинке. Им закрывают поверхность твердого тела со слоем фоторезиста. Облучают фоторезист через шаблон ультрафиолетовой лампой. На облученных участках фоторезист полимеризуется и переходит в нерастворимое состояние. С помощью растворителей фоторезист смывают с участков, не подвергавшихся облучению, а облученные участки остаются защищенными плотно прилегающей к поверхности, устойчивой к травителям пленкой фоторезиста. При обработке такого кристалла травителем травятся участки, не подвергавшиеся облучению. В зависимости от цели с помощью разных шаблонов можно нанести фотолитографическим методом на кристалл (плату) линии, ямки, спирали и т. д.

Проводящие тонкие слои металла (Cu, Ag и др.) можно нанести на полупроводники по заданному рисунку вакуумным напылением, электролитическим или химическим осаждением или провести травление по рисунку (медь с фольгированного гетинакса, который используется при изготовлении печатных схем). Фотолитографическим методом можно удалить слой диэлектрика с полупроводника (например, SiO₂ с поверхности кремния), образовать слой диэлектрика на металле или полупроводнике.

Химическое меднение плат можно получить следующим способом. Чистую плату обрабатывают раствором SnCl₂ (10 г/л) и соляной кислоты (40 мл/л 37%-й кислоты), моют проточной водой, погружают в 1%-й раствор AgNO₃ на 1–2 мин, промывают дистиллированной водой и меднят, например, в растворе: 100 г NaOH, 100 г глицерина, 100 г CuSO₄ · 5H₂O на 1 л воды. Перед меднением к 100 мл раствора добавляют 10 мл 40%-го формалина. Через 10–12 мин поверхность платы покрывается медью.

Серебрить платы и получать серебряные зеркала можно восстановлением соединений серебра (меди) формальдегидом HCHO или глюкозой, например:



Гальваническое меднение можно производить при 18–20 °С и плотности тока 6–10 А/дм² из раствора: 200–250 г/л CuSO₄ и 50–75 г/л H₂SO₄.

2.5 Цинк, кадмий, ртуть и их соединения

Общая характеристика элементов подгруппы цинка.

Электронная конфигурация $(n-1)d^{10}ns^2$. Так как внешний энергетический уровень содержит два s -электрона, они сходны с элементами подгруппы ПА. Предпоследний энергетический уровень содержит 18 электронов. Этим они отличаются от элементов подгруппы ПА, на предпоследнем уровне которых 8 электронов (s^2p^6). Если в подгруппе меди подуровень $(n-1)d^{10}$ еще не стабилен, то в подгруппе цинка он вполне стабилен, и d -электроны у элементов подгруппы цинка не принимают участия в химических связях. Ковалентность этих элементов 2, степень окисления +2 (у ртути бывает +1). По многим свойствам эти элементы похожи на переходные элементы, однако их сходство с главными элементами второй группы значительно больше, чем сходство элементов подгруппы меди со щелочными металлами. На ртуть оказывает влияние лантаноидное сжатие. Из всех элементов подгруппы ПВ она самый пассивный элемент и наиболее сильно отличается по свойствам от кадмия, чем кадмий от цинка. В связи с малым радиусом атомов с завершенным $(n-1)d$ -подуровнем, с двумя спаренными s -электронами во внешнем электронном уровне атомов эти элементы имеют высокий потенциал ионизации и поэтому гораздо пассивнее щелочноземельных элементов. Для них не характерны соединения с водородом и азотом, зато характерны соединения с серой, в виде которых они главным образом встречаются в природе: *цинковая обманка* ZnS, *гринокит* CdS, *киноварь* HgS. Цинк встречается и в кислородных соединениях: *галмей* ZnCO₃, *виллемит* Zn₂SiO₄ и др. Для ртути известны соединения, в которых два атома связаны одной ковалентной связью друг с другом, например, *каломель* Cl–Hg–Hg–Cl, *оксид ртути (I)* Hg₂O, *нитрат ртути (I)* Hg₂(NO₃)₂.

У цинка и кадмия гексагональная кристаллическая решетка, а у ртути ромбоэдрическая с координационным числом 6 (нетипична для металлов). Эти металлы довольно летучи, так как теплоты сублимации их малы, особенно у ртути. Последняя заметно испаряется уже при комнатной температуре, а так как ее пар (одноатомный) очень ядовит, то, работая с нею в закрытом помещении, необходимо принимать меры предосторожности. Особенно опасны мелкие капли, над которыми упругость пара больше, чем над нераздробленной ртутью. В случае разбрызгивания ртути ее надо тщательно собрать листками станиоля или меди, которые хорошо смачиваются ртутью, после этого зараженные места (особенно щели) засыпать серным цветом (порошок серы) и не удалять его до полного обезвреживания ртути. Помещение необходимо тщательно проветрить. При

20 °С в 1 м³ воздуха, насыщенного паром ртути, содержится 14 мг вещества, а максимально допустимое содержание ртути в воздухе промышленных предприятий и лабораторий составляет 0,01 мг/м³.

При комнатной температуре на поверхности цинка и кадмия образуются оксидные пленки, защищающие их от дальнейшего окисления. При нагревании на воздухе образуются оксиды ZnO и CdO. Ртуть можно окислить при невысокой температуре, а при более высокой оксид разлагается. Оксид ртути HgO – неустойчивое соединение. Поэтому HgO разлагается даже при нагревании в пламени спиртовой горелки.

Чистый оксид цинка – белый порошок. При нагревании желтеет в связи с частичной потерей кислорода и появлением вакансий в анионной подрешетке, в связи с чем увеличивается электронная проводимость оксида. При увеличении парциального давления кислорода проводимость оксида уменьшается. Уравнение обратимого процесса разложения:



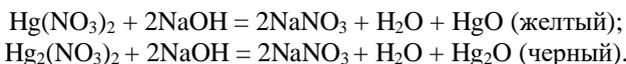
Оксид цинка применяют для изготовления термосопротивлений. Он может быть получен в виде монокристаллов полупроводниковой чистоты с кристаллической решеткой типа *вюрцита* из паровой фазы, а для технических целей, например, разложением карбоната при нагревании:



Технический оксид цинка используют для приготовления цинковых белил. Оксид кадмия (бурого цвета) получают реакцией разложения:

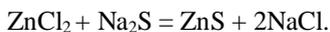


Оксиды ртути получают действием на соли ртути растворами щелочей:

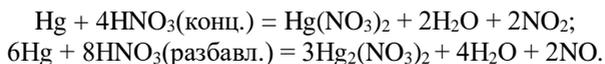


Поскольку гидроксиды ртути неустойчивы, в осадок выпадают оксиды. Из растворов солей цинка и кадмия в подобных реакциях выпадают гидроксиды Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂. Оксид и гидроксид цинка амфотерны, оксиды ртути, оксид и гидроксид кадмия имеют основной характер. С водой они не реагируют, растворяются в кислотах, а оксид цинка – и в растворах щелочей.

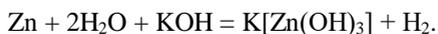
Металлы подгруппы цинка легко соединяются с серой: при комнатной температуре ртуть образует красную *киноварь* HgS, а порошки цинка и кадмия при нагревании – сульфиды ZnS (белый) и (CdS) желтый. Все сульфиды нерастворимы в воде. Их получают обменным взаимодействием, например:



Ртуть имеет положительный электродный потенциал, поэтому не вытесняет водород ни из воды, ни из кислот. Лучший растворитель ртути – азотная кислота:



У цинка и кадмия отрицательные электродные потенциалы, поэтому они окисляются H^+ -ионами. Однако реакции с водой мгновенно останавливаются из-за образования нерастворимых в воде гидроксидов. Разбавленные соляная и серная кислоты растворяют цинк и кадмий, выделяя водород, а цинк растворяется еще и в щелочах:

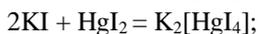
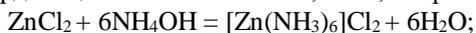


В реакции цинка с серной кислотой при концентрации ее выше 50 % выделяется SO_2 . При этом может получаться и H_2S .

Элементы подгруппы цинка образуют галогениды. Важнейшие из них хлориды цинка и ртути. HgCl_2 называется *сулемой* и является сильнейшим ядом. В медицине раствор сулемы используется как антисептик.

Большинство солей ртути не имеет ионного характера, соли цинка и кадмия обладают более ионной природой. Соли цинка сильно гидратированы, соли кадмия – в меньшей степени, соли ртути обычно не содержат кристаллизационной воды. Сульфат цинка содержит много воды: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Элементы подгруппы цинка склонны к образованию комплексных соединений с координационными числами 3, 4 и 6, например:

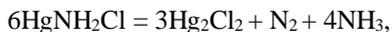


Ртуть обладает рядом специфических свойств. Образует прочные связи с углеродом, поэтому $\text{Hg}(\text{CN})_2$ практически не диссоциирует на ионы. Алкильные и арильные производные ртути, например $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, настолько устойчивы, что выдерживают почти без разложения длительное кипячение в воде, тогда как, например, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ реагирует с водой, причем реакция сопровождается взрывом. Устойчивость связей $\text{Hg}-\text{C}$ также свидетельствует об особой склонности ртути к образованию ковалентных соединений. Эти особенности, очевидно, связаны с наличием в атомах Hg «инертной пары» $6s^2$ -электронов (как и у Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} -ионов).

По отношению к аммиаку соединения ртути ведут себя тоже не так, как соединения цинка и кадмия. При действии аммиака на сулему обычно образуется амидное соединение:



Белый осадок этого соединения при нагревании распадается, не плавясь:



вследствие чего его называют *белым неплавким преципитатом*. Hg_2Cl_2 называется *каломель*. Это малорастворимое в воде вещество, которое используют для приготовления стандартных каломельных электродов и как медицинский препарат. Оно менее ядовито по сравнению с сулемой и нитратом ртути (III). Многие соли ртути растворяются в органических растворителях.

Применение металлов подгруппы цинка и их соединений. Большое количество цинка и кадмия расходуется на анодное покрытие изделий из черных металлов в целях защиты от коррозии. Для этого применяют электрохимические и химические методы. Цинк применяется в производстве цинково-угольных элементов (*элементов Лекланше*), сплавов с медью (*латунь, томпак*) и как протектор. Кадмий – один из компонентов легкоплавких сплавов (*сплавы Вуда, Розе* и др.), используется как поглотитель нейтронов в регулировании работы ядерных реакторов. Из кадмия готовят электроды щелочных аккумуляторов. Металлическую ртуть применяют для изготовления приборов: вакуумных манометров и насосов, выпрямителей, ртутных кварцевых ламп, барометров, термометров и т. д. Очищают ртуть фильтрованием через бумагу или замшу и, пропуская ее в виде мелких капель через колонку с раствором нитрата ртути (I), подкисленным азотной кислотой, а также перегоняя в вакууме.

Ртуть растворяет многие металлы (Au, Ag, Sn и др.), образуя сплавы, называемые *амальгамами*. Амальгамами активных металлов пользуются как восстановителями, кадмия и серебра – для пломбирования зубов, серебра и олова – в производстве зеркал. Многие амальгамы получают электролизом, выделяя металл на ртутном катоде. Ртуть со многими металлами образует интерметаллические соединения. Соли ртути издавна используют в медицине. *Киноварь*, желтый сульфид кадмия CdS, красный и желтый оксиды ртути Hg применяют как краски. BaSO_4 в комбинации с ZnS используют как белый пигмент – *литопон*. Хлорид цинка ZnCl_2 применяют как антисептик для дерева, для очистки поверхностей металлов при паянии. Цинковый купорос широко используют для гальванических ванн цинкования, а также как исходное соединение для получения других соединений цинка.

Оксид цинка и все халькогениды элементов подгруппы цинка – важные полупроводниковые материалы. Например, из сульфида кадмия изготавливают очень чувствительные фотосопротивления. Максимум чувствительности сульфид-кадмиевых фотосопротивлений лежит в видимой части спектра. Интересным полупроводником является стибид цинка $ZnSb$. Он имеет дырочную проводимость и является хорошим материалом для изготовления термоэлементов для термобатарей и термоэлектрогенераторов. Кроме $ZnSb$ известны и другие стибиды цинка, а также стибиды, арсениды и фосфиды цинка и кадмия, также являющихся полупроводниковыми материалами.

Широкое применение находят люминофоры на основе соединений цинка и кадмия. Сульфид цинка, активированный серебром ($ZnS-Ag$) марки К-10 дает свечение синего цвета. Он применяется в качестве составной части люминесцентной смеси в телеэкранах. Более крупнозернистый сульфид цинка $ZnS-Ag$ марки К-5 используют в осциллографах с коротким послесвечением экранов, а также в трубках, применяемых для радиолокации. Добавляя сульфид кадмия в сульфид цинка, можно получить цинк-кадмий-сульфидные люминофоры, активированные серебром, с цветами свечения от фиолетовой до красной или даже до инфракрасной области спектра. Цинк-кадмий-сульфидный люминофор, активированный серебром с небольшим количеством никеля (К-50), дает желтое свечение с хорошей светоотдачей и коротким послесвечением. Этот желтый цвет в совокупности с синим цветом люминофора марки К-10 дополняют друг друга и дают белый цвет, обеспечивающий контрастность изображения в черно-белом телевидении и достаточную передачу цветов в цветном телевидении. Цинк-кадмий-сульфидный люминофор марки Л-10, активированный медью, с желтым длительно затухающим свечением применяют для радиолокации и осциллографии, где его используют в сочетании с люминофорами, возбуждаемыми электронным излучением в тех случаях, когда необходима фиксация идущих процессов.

3 ОСНОВЫ ХИМИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Неорганическими вяжущими веществами называют материалы, способные (обычно в виде тонких порошков) при смешивании с водой образовать пластично-вязкую массу, которая постепенно затвердевает, превращаясь в прочное камневидное тело.

Таким образом, для неорганических вяжущих веществ характерны следующие признаки: 1) гидрофильность; 2) способность образовывать с водой тестообразную легко формующуюся массу (вяжущее тесто); 3) способность переходить из тестообразного состояния в твердое без воздействий извне. Для ускорения твердения применяют искусственные

воздействия, например, термообработки или выдержку во влажных условиях.

По перечисленным признакам неорганические вяжущие вещества (цемент, гипс, известь и др.) отличаются от органических вяжущих веществ, к которым относятся, например, битумы и смолы. Органические вяжущие вещества гидрофобны, поэтому для получения растворов для работы их размягчают, расплавляют при нагревании или растворяют в органических жидкостях.

В данном разделе рассматриваются только неорганические вяжущие вещества и поэтому они будут дальше называться просто вяжущими веществами.

Большая часть вяжущих веществ применяется в строительстве для изготовления *бетонов* разных видов. 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. Такие смеси без крупного заполнителя называют *строительными растворами*.

По условиям твердения и водостойкости продуктов твердения вяжущие вещества делятся на *воздушные* и *гидравлические*.

К воздушным относят вяжущие вещества, которые после замешивания с водой твердеют на воздухе и продукты твердения которых недостаточно стойки по отношению к воде. К воздушным вяжущим принадлежат воздушная известь, гипсовые вяжущие и др.

К гидравлическим относят 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 гидравлическим вяжущим принадлежат портландский цемент, глиноземистый цемент, пуццолановый цемент, гидравлическая известь и др.

3.1 Известь

Известь получают посредством обжига кальциево-магниевого карбонатных горных пород (известняков, мела, доломитизированных известняков, мергелистых известняков). Обжиг ведут при 1000–1200 °С, не доводя материал до спекания. По химическому составу используемые осадочные породы характеризуются тем, что в них количественно преобладает карбонат кальция CaCO_3 . Наряду с карбонатом кальция в породах содержится карбонат магния MgCO_3 , а также минералы глин, находящихся в тесной природной смеси с карбонатами.

Целью обжига кальциево-магниевого карбонатных пород служит их декарбонизация. При термической диссоциации карбонатов кальция и магния из них удаляется CO_2 и получается продукт, обладающий вяжущими

свойствами. Так как в исходном сырье количественно преобладает карбонат кальция, то важнейшей реакцией, происходящей при обжиге, является термическая диссоциация этого карбоната:



Вместе с тем продукт обжига обычно содержит некоторое количество оксида магния, образовавшегося при диссоциации карбоната магния:



Для удовлетворительной скорости обжига требуется, чтобы температура в печи значительно превышала 900 °С. Обычно при обжиге достигают температур 1000–1200 °С, а иногда 1200–1350 °С.

При обжиге магнево-кальциевых карбонатных пород сначала завершается термическое разложение карбоната магния, а затем карбоната кальция.

В результате диссоциации карбоната кальция, когда разрушается кристаллическая решетка кристаллов кальцита, получается новое вещество с сильно разрыхленной структурой. Это вещество образовано микрокристаллами оксида кальция. При обжиге пород, содержащих наряду с карбонатами кальция и магния глинистые примеси, претерпевают существенные изменения не только карбонаты, но и гидросиликаты.

Основными компонентами глин являются различные гидросиликаты алюминия – *каолинит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *монтмориллонит*, *галлуазит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$, *аллофан* $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Наряду с этими минералами в глине содержатся диоксид кремния в виде тонкого кварцевого песка, а также соединения железа и некоторых других металлов. При 500–800 °С гидросиликаты алюминия дегидратируются и свойства глины существенно изменяются. Дегидратация каолинита, а также других гидросиликатов алюминия, содержащихся в глинах, приводит к образованию аморфных веществ с разрыхленной структурой частиц, которые обладают повышенным запасом внутренней энергии, а поэтому и значительно большей реакционной способностью, чем кристаллические модификации исходных веществ. В результате процессов, происшедших при обжиге, компоненты глины способны реагировать друг с другом. Возникают реакции в твердом состоянии между оксидами щелочными (главным образом СаО) и кислотными (SiO_2 , Al_2O_3), которые приводят к образованию алумината и силиката кальция: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При 1250–1300 °С эти соединения дальше насыщаются известью. При этом образуются $5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а также трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, однако в незначительных количествах.

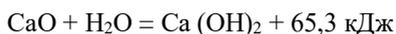
Получение вяжущих материалов на основе извести.

Обожженная (негашеная) известь выходит из печи в виде комков. Получение из нее вяжущих материалов достигается путем диспергирования ее гашением или помолом. В обожженной извести наряду с оксидом кальция (и оксидом магния) содержатся в большем или меньшем количестве силикаты и алюминаты кальция, образовавшиеся вследствие наличия глинистых примесей в исходном сырье.

Если эти примеси в обжигаемой породе составляли не более 6 %, то получается воздушная известь, а при большем их содержании – гидравлическая. В воздушной извести содержание свободных оксидов CaO и MgO достигает практически 90–95 %, а силикатов и алюминатов кальция – не более 10 %. В гидравлической извести силикаты и алюминаты составляют до 70–80 % и соответственно остальное – свободные CaO и MgO.

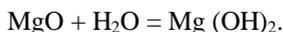
Из воздушной извести при ее гашении получается вяжущее вещество, способное твердеть и сохранять свою прочность только на воздухе. Гидравлическая известь может гаситься лишь частично и поэтому ее обычно не гасят, а размальвают, получая гидравлическое вяжущее вещество, способное твердеть и сохранять прочность как на воздухе, так и в воде. Гидравлические свойства обусловлены находящимися в извести силикатами и алюминатами кальция. Чем больше этих соединений содержится в извести, тем сильнее выражены ее гидравлические свойства.

При гашении воздушной извести вода сорбируется в поры извести и одновременно химически взаимодействует с оксидом кальция по уравнению



с выделением большого количества теплоты.

Переход оксида кальция в гидроксид сопровождается существенными структурными изменениями вещества: известь как бы распушивается (отсюда название – пушонка), разрыхляется и объем гидратированной извести больше, чем негашеной. Чем крупнее кристаллы оксида кальция, тем продолжительнее процесс гидратации. Оксид магния содержится в извести в виде минерала *периклаза*. Он гидратируется по реакции:



Воздушная известь – это единственное вяжущее вещество, которое можно перевести в тонкодисперсный продукт без помола, в результате химического диспергирования, происходящего при гидратации.

Гидроксид кальция – сильное основание с выраженными щелочными свойствами. Попадание извести на кожу, а особенно на слизистые оболочки и в легкие, вредно для здоровья человека. Очень опасно, если частицы молотой негашеной извести попадают в глаза.

Твердение известково-песчаных смесей. Ранее воздушная известь применялась в строительстве (всегда в смеси с песком) для получения кладочных и штукатурных строительных растворов (песок добавляется для уменьшения усадки, удешевления и улучшения твердения извести). В настоящее время эта область применения извести сузилась в связи с интенсивным развитием строительства на основе сборки объектов из крупных деталей. Но одновременно возросло потребление воздушной извести в производстве известково-песчаных (силикатных) изделий автоклавного твердения.

Рассмотрим процессы, происходящие при твердении известково-песчаных строительных растворов (известь в чистом виде применяется в строительстве очень редко). Твердение воздушной извести при обычных температурных условиях вызывается вначале главным образом процессами карбонизации извести и ее перекристаллизацией. В присутствии оксида углерода (IV), содержащегося в воздухе, идет реакция карбонизации гидроксида кальция:



Наличие песка в смеси облегчает доступ CO_2 в объем материала.

В сухой среде известь практически не карбонизируется. Поэтому, например, известковые штукатурки и краски нельзя наносить на сухое основание в жаркую сухую погоду. В присутствии большого количества воды известь тоже практически не карбонизируется, так как, чтобы равновесие реакции карбонизации сместилось вправо, вода должна удаляться из сферы реакции. При некоторой влажности среды наряду с карбонизацией происходит перекристаллизация воздушной извести. Этот процесс сопровождается срастанием отдельных кристаллов и упрочнением системы.

Очень медленно (при обычной температуре) идет взаимодействие гидроксида кальция с диоксидом кремния, содержащимся в песке (присутствие влаги в этих случаях тоже необходимо). При этом образуются гидросиликаты кальция. Но для того чтобы их возникновение практически сказалось на повышении прочности известково-песчаных систем, нужны (при обычной температуре) многие десятилетия. Высокая прочность старинных известково-песчаных растворов объясняется образованием в них с течением длительного времени гидросиликатов кальция.

Процесс образования гидросиликатов кальция в системе известь – песок можно ускорить, если отформованную смесь извести с песком подвергнуть тепловлажностной обработке в автоклавах, где создается среда насыщенного водяного пара при высокой температуре (например, при 174 °С) и давлении до 9 атм. При такой обработке известково-песчаных систем воздушная известь становится материалом значительно более высокой

качественной категории, чем в обычных строительных известково-песчаных растворах.

Твердение гидравлической извести вызывается процессами гидратации силикатов и алюминатов кальция (эти соединения обуславливают гидравлические свойства вяжущего вещества), а также описанными выше процессами, происходящими с гидроксидом кальция. Чем больше содержание силикатов и алюминатов кальция, тем быстрее твердеет гидравлическая известь и тем выше ее прочность.

3.2 Портландский цемент (портландцемент)

Портландский цемент – гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе. Портландцемент является важнейшим современным вяжущим строительным материалом. Он широко применяется для изготовления бетона и железобетона.

Получение портландцемента и химические процессы, происходящие при обжиге. Портландцемент производят на крупных механизированных заводах. Сначала готовят сырьевую смесь требуемого состава, потом ее обжигают до спекания и получают цементный клинкер, который затем размалывают в тонкий порошок. Химический состав клинкера принято условно выражать в пересчете на соответствующие оксиды. Для обычных видов портландцемента он различается в следующих пределах (в мас. %): CaO 62–68; SiO₂ 18–26; Al₂O₃ 4–9; Fe₂O₃ 0,3–6,0.

В производстве портландцемента в качестве сырья применяют породы, состоящие в основном из карбоната кальция и силикатов алюминия. Используют в первую очередь широко распространенные в природе известняки и глины, которые берут обычно в соотношении примерно 3:1 (по массе).

Чаще всего сырьевую смесь готовят так называемым мокрым способом – измельчением и смешиванием сырьевых материалов с водой. Смесь поступает в медленно вращающуюся длинную цилиндрическую печь для обжига (рисунок 3.1).

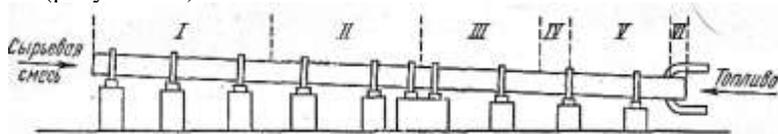


Рисунок 3.1 – Схема вращающейся печи для обжига цемента (цифрами обозначены условные зоны печи)

Размер печи составляет 185 м в длину и 5 м в диаметре. Печь имеет наклон, благодаря чему смесь, загружаемая в верхнюю часть, постепенно перемещается к нижнему концу печи. В нижнем конце печи вдувается

топливо (пылевидный уголь или природный газ), при горении которого образуются горячие газы, движущиеся по принципу противотока, т. е. навстречу сырьевой смеси. Печь условно делится на шесть зон.

В первой зоне (начиная с верхнего конца печи) сырьевая смесь подсушивается и из нее удаляется вода в виде пара.

Высушенный шлам, продвигаясь дальше по печи, попадает во вторую зону, где при 500–800 °С происходит дегидратация минералов глины.

Длина первых двух зон составляет 50–60 % длины печи.

В третьей зоне при 900–1200 °С диссоциирует карбонат кальция с образованием оксида кальция. В этой же зоне начинаются реакции в твердом состоянии между оксидом кальция и продуктами дегидратации глины, активированными обжигом в предыдущей зоне печи. Оксид алюминия образует с оксидом кальция соединение $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Диоксид кремния с известью образует в небольших количествах двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Увеличение числа контактных участков между реагирующими веществами способствует ускорению реакций в твердом состоянии. Вот почему при этих реакциях степень измельчения частиц сырьевой смеси оказывает решающее влияние на увеличение количества новообразований.

В четвертой зоне при 1000–1250 °С течение реакций в твердом состоянии усиливается. Завершается образование двухкальциевого силиката $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, насыщаясь далее известью, переходит в $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и затем образует некоторое количество еще более основного алюмината кальция – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Но часть оксида кальция еще продолжает оставаться в свободном виде.

Длина третьей и четвертой зон в сумме составляет 25–30 % длины печи.

Если бы операция обжига заканчивалась в четвертой зоне, то было бы получено вяжущее вещество типа хорошей гидравлической извести. Но для изготовления цемента нужно полностью связать свободную известь в высокоосновные силикат и алюминат.

Это достигается в пятой зоне – наиболее горячей части печи. Здесь при температурах до 1450 °С происходит частичное плавление материала – примерно его третья часть находится в жидкой фазе. Завершаются реакции образованием силикатов и алюминатов кальция. Материал спекается, образуя зернистую массу, называемую клинкером. Размеры зерен клинкера составляют обычно 4–20 мм.

В шестой, последней, зоне печи клинкер охлаждается до 1000–1200 °С и по выходе из печи охлаждается еще сильнее в специальном устройстве, называемом холодильником.

После охлаждения клинкер размалывают, добавляя при этом небольшое количество гипса для регулирования сроков схватывания цемента.

Минералогический состав портландцементного клинкера и характеристика его отдельных составных частей.

Цементный клинкер представляет систему из нескольких искусственных минералов, образовавшихся при обжиге сырьевой смеси. Состоит из тонкозернистых кристаллических и аморфных фаз. Отдельные составные части клинкера нельзя различить невооруженным глазом.

В химии цемента (и в химии силикатных материалов) при выражении состава минералов сочетанием соответствующих оксидов приняты сокращенные обозначения: CaO – С, SiO₂ – S, Al₂O₃ – А, Fe₂O₃ – F, H₂O – Н.

В таблице 3.1 приведен примерный минералогический состав клинкера портландцемента.

Кроме указанных минералов, являющихся важнейшими в портландцементном клинкере, в нем также содержатся в небольших количествах другие алюминаты и алюмоферраты кальция (5CaO · Al₂O₃; 8CaO · 3Al₂O₃ · Fe₂O₃), а также феррит кальция 2CaO · Fe₂O₃. Кроме кристаллических фаз, в клинкере присутствует аморфное вещество в виде незакристаллизованного стекла (6–10 %). В небольших количествах (не более 4,5 %) в клинкере содержится MgO, а иногда свободный оксид кальция (до 1 %) как результат неполного обжига клинкера. В небольших количествах в клинкере часто присутствуют и другие соединения, которые образуются из соответствующих примесей, содержащихся в сырье, и золы твердого топлива.

Таблица 3.1 – Примерный минералогический состав клинкера портландцемента

Минерал	Формула	Условное обозначение	Примерное содержание в клинкере
Трехкальциевый силикат	3CaO · 5SiO ₂	C ₃ S	40–65
Двухкальциевый силикат	2CaO · SiO ₂	C ₂ S	15–40
Трехкальциевый алюминат	3CaO · Al ₂ O ₃	C ₃ A	5–15
Четырехкальциевый алюмоферрит	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	10–20

При первоначальном изучении минералогического состава цементного клинкера трем открытым в нем минералам были присвоены названия *алит*, *белит*, *целит* (по первым буквам латинского алфавита a, b, c). *Алит* по химическому составу отвечает 3CaO · SiO₂, *белит* – 2CaO · SiO₂ и *целит* – 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃. Другие минералы не получили отдельных названий.

Характеристика отдельных составных частей цементного клинкера.

Алит (C₃S – трехкальциевый силикат) является химически активным в реакциях с водой. При полной гидратации его тепловыделение составляет 502,7 Дж/г, причем за трое суток выделяется 75–80 % от этого количества теплоты. Трехкальциевый силикат обладает способностью очень быстро твердеть. При твердении он приобретает большую прочность. Поэтому высокое содержание C₃S имеет важное значение для качества цемента.

Белит (C_2S – двухкальциевый силикат) менее активен. Тепловой эффект гидратации составляет 259,78 Дж/г, за трое суток гидратации выделяется только 10 % от этого количества теплоты. Двухкальциевый силикат твердеет очень медленно. Продукт твердения обладает невысокой прочностью в первые недели и месяцы, но на протяжении нескольких лет прочность при благоприятных для твердения условиях неуклонно возрастает.

Целит (C_4AF – четырехкальциевый алюмоферрит) выделяет 419 Дж/г при полной гидратации, причем около 20 % выделяется за трое суток. C_4AF твердеет медленно, но несколько быстрее, чем C_2S . Прочность тоже выше, чем у продукта гидратации двухкальциевого силиката.

Трехкальциевый алюминат (C_3A) наиболее активный минерал клинкера. Тепловыделение при полной гидратации достигает 850,57 Дж/г, за первые трое суток выделяется не менее 80 % от теплоты гидратации. C_3A очень быстро твердеет, однако продукт твердения имеет низкую прочность.

Количественное содержание клинкерных минералов в клинкере влияет на свойства цемента. Если требуется получить быстротвердеющий цемент, нужный в производстве сборных железобетонных изделий и конструкций, то готовят клинкер с повышенным содержанием C_3S и C_3A . В этом случае их содержание в сумме должно составлять не менее 65–70 мас. %.

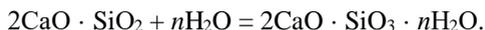
В строительстве часто необходим цемент, отличающийся малым тепловыделением. Он предназначается для массивных бетонных конструкций, например, в гидротехнических сооружениях. При твердении цемента с большим экзотермическим эффектом возникает температурное расширение бетона. Объемные деформации, возникающие при неравномерных расширении и сжатии бетона, вызывают образование трещин и иногда приводят к разрушению сооружений. Для предотвращения таких последствий клинкер должен готовиться с относительно невысоким содержанием трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината.

Взаимодействие минералов цементного клинкера с водой. Все минералы цементного клинкера образовались при высоких температурах и поэтому представляют безводные соединения. При обычной температуре они слабо растворимы в воде, а образующиеся при этом гидратированные формы, как более устойчивые (за исключением гидроксида кальция), практически не растворимы в воде. Это обуславливает стойкость бетона в воде. Гидратные соединения, получающиеся при действии воды на клинкерные минералы, образуются в результате их частичного гидролиза и гидратации.

Важнейшие клинкерные минералы – силикаты и алюминаты кальция представляют собой соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой. При действии воды на трехкальциевый силикат некоторая его часть растворяется в воде с гидролитическим расщеплением. Продукты гидролиза гидратируются. В результате из раствора выделяется труднорастворимый двухкальциевый гидросиликат:

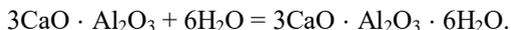


Наряду с двухкальциевым гидросиликатом образуется гидроксид кальция, в результате чего повышается щелочность раствора. Вода быстро насыщается гидроксидом кальция, что приводит к выделению его из раствора. В результате этого реакции C_3S и других клинкерных минералов с водой протекают далее в водной среде, насыщенной гидроксидом кальция. Поэтому при обычных условиях изготовления бетонов двухкальциевый силикат практически не подвергается гидролитическому разложению, а гидратируется:

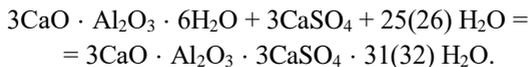


Степень гидролиза солей сильно увеличивается при нагревании. Вследствие этого двухкальциевый силикат гидролизуется при тепловлажностной обработке цементных изделий (например, в автоклавах) с выделением свободного гидроксида кальция. Поэтому цементы, содержащие много C_2S , эффективны при автоклавной обработке бетонов. Взаимодействие трехкальциевого алюмината с водой происходит следующим образом.

При смешивании с водой $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ переходит в раствор, выделяясь из него в осадок в виде гидроалюминатов кальция. Их состав зависит преимущественно от соотношения твердой и жидкой фаз. При затворении цемента водой в количествах, обычно принятых в технологии изготовления бетона, образуется $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Общепринятым является следующее уравнение реакции гидратации трехкальциевого гидроалюмината:



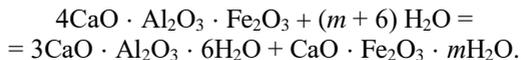
Иначе протекает процесс взаимодействия трехкальциевого алюмината с водой в присутствии гипса. При помоле цементного клинкера в мельницу всегда добавляют небольшое количество гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для регулирования сроков схватывания цемента. Цемент без добавки гипса может схватываться очень быстро, что затрудняет или делает невозможным операции перемешивания, укладки и уплотнения бетонных смесей. Замедление реакции достигается введением гипса, который взаимодействует с находящимся в растворе гидроалюминатом, образуя малорастворимый гидросульфаталюминат кальция:



Связывание гидроалюмината кальция происходит до тех пор, пока не израсходуется весь находящийся в растворе гипс (например, через 1–3 ч).

Только после этого начинает выделяться чистый гидроалюминат кальция и цемент схватывается.

Четырехкальциевый алюмоферрит при действии воды гидролитически расщепляется с образованием шестиводного трехкальциевого алюмината и гидроферрита кальция:



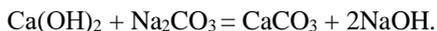
Далее гидроферрит кальция, взаимодействуя с гидроксидом кальция, который выделился из трехкальциевого силиката, образует более основной гидроферрит кальция состава, например, $3(4)\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Цементный камень, образующийся в результате взаимодействия минералов цементного клинкера с водой, включает следующие основные части: 1) гидроксид кальция; 2) гидросиликаты кальция; 3) гидроалюминаты кальция; 4) гидроферриты кальция. Цементный камень имеет также большее или меньшее количество заполненных воздухом или водой пор, так как при затворении бетонных смесей для придания им пластичности воды берут больше, чем требуется для реакций твердения.

Ускорение и замедление процессов твердения цемента.

Трехкальциевый силикат C_3S количественно преобладает в цементном клинкере и поэтому на процесс твердения цемента можно влиять добавками, ускоряющими или, наоборот, замедляющими гидролитическое разложение C_3S .

Гидролиз трехкальциевого силиката ускоряется в присутствии веществ, которые реагируют с гидроксидом кальция, образуя малорастворимые продукты реакции. В результате гидроксид кальция выводится из сферы реакции, смещая равновесие обратимого процесса гидролиза в сторону его образования. Так действуют, например, карбонаты щелочных металлов, образующие со свободной известью практически нерастворимый карбонат кальция:



Однако растворимые силикаты, образующиеся под воздействием гидроксида натрия, в больших дозах могут вызывать быстрое схватывание цемента и уменьшение его прочности.

Введение хлорида кальция в количестве 1–2 % от веса цемента значительно ускоряет твердение цемента. Но в то же время, добавки хлорида кальция могут замедлить процесс в период схватывания.

Для ускорения твердения цемента широко применяют тепловлажностную обработку бетонов и изделий из них; иногда одновременно используют введение в бетон химических добавок – ускорителей твердения.

На практике бывают случаи, когда требуется удлинить период схватывания. Некоторые вещества замедляют гидролиз трехкальциевого силиката и поэтому служат замедлителями схватывания портландцемента. В некоторых производственных процессах применяют добавку мелиссы в количестве десятых долей процента от веса цемента. Мелисса содержит сахар (сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$). Сахар образует с известью хорошо растворимый сахарат кальция. Наличие этого соединения в растворе вызывает увеличение концентрации ионов кальция, поэтому процесс гидратации трехкальциевого силиката существенно замедляется. При больших концентрациях мелиссы бетон долго не твердеет. Схватывание вяжущих веществ замедляется также добавлением в воду веществ, увеличивающих ее вязкость, например, животного клея. При этом в вяжущем тесте затрудняются диффузионные процессы, что замедляет реакции гидратации и гидролиза. Добавка клея и подобных веществ применяется в производстве гипсовых изделий.

3.3 Гипсовые вяжущие вещества

Гипсовые вяжущие вещества чаще всего получают из природного гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и значительно реже из природного ангидрита ($CaSO_4$).

Все гипсовые вяжущие вещества относятся к воздушным вяжущим. В зависимости от типа сырья и условий его тепловой обработки получают разные виды гипсовых вяжущих веществ. Различие их свойств связано со ступенчатым характером дегидратации двуводного сульфата кальция.

Ступенчатая дегидратация двуводного сульфата кальция.

Сульфат кальция образует два кристаллогидрата: $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Первая ступень дегидратации двуводного сульфата кальция приводит к превращению его в полуводный. Такая частичная дегидратация происходит тогда, когда давление диссоциации в этом процессе превосходит давление водяного пара в окружающей среде.

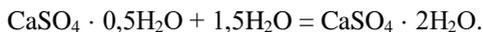
При незначительном содержании водяного пара в воздухе его медленная дегидратация может начаться уже при 50–60 °С. Однако дегидратация начинается происходить энергично только с 107 °С, когда давление диссоциации превысит нормальное атмосферное давление. Обжиг гипсового камня проводят при 120–180 °С в печах или варочных котлах, т. е. в незамкнутом пространстве, когда вода выделяется и удаляется в виде пара. Получаемый продукт называется *строительным гипсом*. Он состоит преимущественно из кристаллов β -модификации полугидрата $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, но также содержит некоторое количество ангидрита ($CaSO_4$) и неразложившегося двуводного гипса. Строительный гипс обладает способностью быстро схватываться и твердеть. Благодаря сравнительно низкой температуре обжига, строительный гипс является дешевым вяжущим. Основным недостатком его для некоторых областей применения служит

недостаточная водостойкость продуктов его твердения, связанная с заметной растворимостью гипса в воде.

Из гипсового камня можно получить также ангидритовое вяжущее вещество – продукт обжига гипсового камня при температуре 600–800 °С. В этом температурном интервале практически завершается вторая ступень дегидратации и получается безводный сульфат кальция. Ангидритовое вяжущее вещество производят также из природного ангидрита без обжига. Для активизации твердения этого, вяжущего применяют добавки растворимых сульфатов (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 и др.).

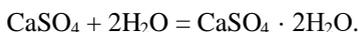
При более высокой температуре нагрева (например, 900–1100 °С) может быть получен еще один вид гипсового вяжущего. В нем содержится небольшое количество свободного CaO , образовавшегося вследствие частичного разложения CaSO_4 при высокой температуре обжига.

Основная реакция, происходящая при твердении строительного и высокопрочного гипса, заключается в присоединении воды с образованием двуводного сульфата кальция:



При применении строительного гипса нередко требуется замедлить процесс его схватывания. Для этого в воду добавляют вещества, которые адсорбируются на частицах гипса, например, животный клей. При этом замедляется растворение частиц полуводного гипса. Иногда используют в качестве добавки концентраты сульфитно-спиртовой барды.

Ангидритовое вяжущее вещество реагирует с водой медленно, поэтому для ускорения гидратации сульфата кальция применяют добавки некоторых солей (например, гидросульфата или сульфата натрия). Сульфат кальция при гидратации переходит в двугидрат:



При изготовлении гипсовых изделий для получения пластичной массы берут воду в значительно большем количестве, чем требуется по уравнению гидратации полуводного или безводного сульфата кальция. Поэтому свежеизготовленные гипсовые изделия обычно надо сушить. Так как гидратация сульфата кальция представляет обратимый процесс, то операцию высушивания изделий надо проводить осторожно, например, при температуре не выше 60–70 °С, иначе двуводный сульфат кальция может частично перейти в полуводный, что уменьшит прочность изделий.

4 ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1 Особенности органических соединений. Изомерия. Классификация

Исторически первым является следующее определение: *органическая химия* – химия соединений углерода. Однако сегодня это определение не полностью отвечает современным представлениям о строении и свойствах органических соединений. Известен ряд веществ (H_2CO_3 , CO_2 , CO , HCN и др.), содержащих углерод, но не относящихся к органическим. Четкую грань неорганическая химия / органическая химия провести невозможно, поэтому более точной является формулировка: *органическая химия* – химия углеводородов и их функциональных производных.

Название «органические вещества» утвердилось за соединениями углерода, которых насчитывается несколько миллионов (24 февраля 1983 г. зарегистрировано шестимиллионное химическое соединение 2-циклогексил-3-метил-4 (пентиламино)-2-циклопентен-1-он). Ежегодно синтезируется около одной тысячи новых веществ, 97 % из них содержат углерод, т. е. являются органическими соединениями. Большинство из них синтезируется в чисто научных целях (75 % упоминается в литературе лишь однажды, в статье синтезировавшего их химика). В практических целях используется лишь около 63 тысяч соединений из упомянутых 6 миллионов.

Значение органической химии определяется тем, что органическими являются многие вещества, с которыми человек встречается в быту и на практике. Это пищевые продукты, изделия из древесины, натуральной кожи, шерсти, синтетические высокомолекулярные вещества и др. Эти продукты в процессе хранения, транспортировки, эксплуатации, взаимодействуя с окружающей средой, претерпевают сложные химические превращения, приводящие во многих случаях к ухудшению их свойств. В процессе производства данных продуктов нарушение технологии может приводить к появлению нежелательных сопутствующих веществ. По этим причинам товарные продукты могут содержать вредные для человека вещества.

Знание органической химии позволяет специалисту оценивать качество продукции и предупреждать появление нежелательных веществ, длительно сохранять полезные свойства изделий, предупреждать нежелательное воздействие товарной продукции на человека и окружающую среду.

Особенности органических соединений. Органические соединения обладают рядом свойств, отличающих их от неорганических соединений и некоторых производных углерода, рассматриваемых в курсе неорганической химии, например, от солей угольной кислоты.

Многообразие органических соединений обусловлено исключительной способностью атомов углерода соединяться друг с другом в прямые, разветвленные и замкнутые (циклические) цепи. Положением углерода в периодической системе элементов Д. И. Менделеева объясняется ковалентный характер связи атомов углерода с атомами других элементов. Вследствие неполярности или малой полярности ковалентных связей в органических соединениях силы межмолекулярного взаимодействия в них слабы, чем объясняется их низкая температура плавления и кипения. Из-за

этого органические соединения в основном нерастворимы в воде. Из немногих растворимых в воде лишь некоторые слабо диссоциируют на ионы (например, карбоновые кислоты). Поэтому водные растворы органических веществ плохо проводят электрический ток.

Реакции между органическими веществами протекают очень медленно, не доходят до конца, дают небольшой выход продукта. Ускорения добиваются за счет снижения энергии активации применением катализаторов. Из органических соединений очень немногие выдерживают нагревание выше 300 °С, почти все органические соединения могут гореть. Причина малой термической стойкости и их легкой горючести – в относительно небольшой прочности связи С–С, равной 332 кДж/моль.

Изомерия. Основу органической химии составляет теория химического строения А. М. Бутлерова (1861). Она утвердилась и развивалась трудами выдающихся русских химиков В. В. Марковникова, Е. Е. Вагнера, С. Н. Реформатского, Л. А. Чугаева, А. Е. Фаворского, Н. Д. Зелинского и др. Согласно теории А. М. Бутлерова свойства вещества определяются не только числом и природой атомов, строящих молекулы данного вещества, но и порядком химической связи их в молекулах, т. е. химическим строением молекул. В основе теории лежат следующие положения:

1 Атомы в органических молекулах связаны друг с другом в определенном порядке химическими силами.

2 Строение органических соединений можно определить химическими и физическими методами.

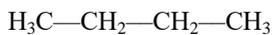
3 Каждое вещество имеет одну определенную формулу строения, отражающую порядок взаимосвязи атомов в реальной молекуле.

4 Физические и химические свойства органических соединений определяются их составом и химическим строением.

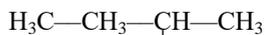
Эта теория успешно справилась с объяснением открытого в начале XIX в. явления изомерии, которое заключается в существовании соединений с одинаковым качественным и количественным составом, но различающихся физическими и химическими свойствами. Различие свойств у изомеров, по Бутлерову, является следствием разного порядка химической связи одного и того же числа атомов каждого типа в изомерных молекулах. Бутлеров также объяснил явление *таутомерии* – способности изомеров легко переходить друг в друга: $\text{CH}_2=\text{CHOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ (динамическая изомерия).

Существует два основных вида изомерии: *структурная* (изомерия углеродного скелета) и *пространственная*.

Примером соединения с изомерией углеродного скелета является углеводород общего состава C_4H_{10} .



н-бутан, $T_{\text{кип}} = 4^\circ\text{C}$



CH_3

изобутан, $T_{\text{кип}} = 11,7\text{ }^{\circ}\text{C}$

Пример пространственных изомеров – *оптическая изомерия*. Изомеры в этом случае различаются расположением атомов в пространстве и являются зеркальным отражением друг друга. При этом химические и физические свойства (кроме некоторых оптических) одинаковы. В качестве примера приведем два оптических изомера бромфторхлорметана:



В органической химии существуют группы соединений похожих по свойствам и отличающихся друг от друга на группу CH_2 (гомологическую разность). Ряды таких соединений называются *гомологическими*, а их члены *гомологами*. *Гомологический ряд* – это ряд соединений, обладающих сходными химическими свойствами и различающихся в структуре группой CH_2 .

Например, гомологический ряд алканов: CH_4 – метан, C_2H_6 – этан, C_3H_8 – пропан, C_4H_{10} – бутан, C_5H_{12} – пентан, C_6H_{14} – гексан, C_7H_{16} – гептан, C_8H_{18} – октан, C_9H_{20} – нонан, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – декан, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ – ундекан, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ – додекан, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ – тридекан, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ – эйкозан.

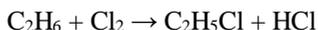
Этому ряду соответствует общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Гомологический ряд алкенов выражается общей формулой C_nH_{2n} , алкинов – $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Гомологические ряды характерны не только для углеводородов, но и их производных. Например, гомологический ряд предельных одноатомных спиртов – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Классификация реакций органических соединений

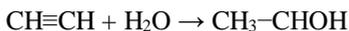
По типу:

а) реакции замещения (S):



(замена в соединении атомов или атомных групп на другие атомы или группы атомов);

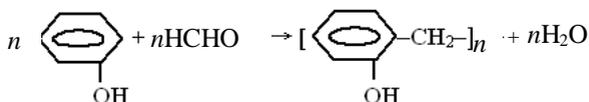
б) реакции присоединения (A):



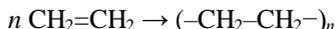
(реакции, при которых взаимодействие двух или более молекул приводит к образованию одной молекулы за счет одной или более кратной связи).

К реакциям замещения и присоединения относятся также:

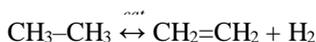
– реакции поликонденсации:



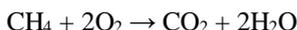
(реакция замещения, при которой образуются высокомолекулярные вещества, сопровождающаяся выделением низкомолекулярных продуктов);
– реакции полимеризации:



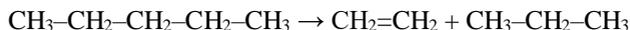
(реакции присоединения, при которых большое число молекул, содержащих кратные связи, взаимодействуют с образованием макромолекулы);
– реакции отщепления:



(реакции, при которых от молекулы отщепляется два или более атомов или атомных группировок без замены их другими);
– реакции окисления:



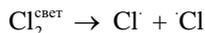
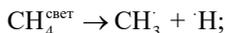
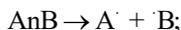
(реакции, при которых реагирующее вещество присоединяет кислород);
– реакции крекинга:



(реакции, сопровождающиеся разрывом связей C–C с образованием предельных и непредельных углеводородов с меньшим числом атомов).

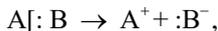
По механизму выделяют разрыв связи:

а) гомолитический (радикальный):

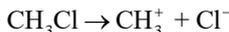


(связующая электронная пара разъединяется, каждый из образующихся осколков-радикалов получает один электрон);

б) гетеролитический (ионный):



A^+ – электрофильная частица, B^- – нуклеофильная частица.

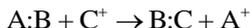


(связующая электронная пара полностью переходит к одному из осколков, в результате чего образуются катион и анион).

Гетеролитические реакции могут быть нуклеофильными:

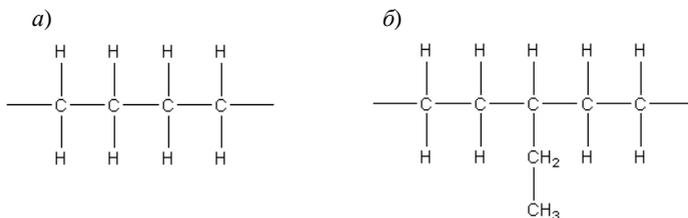


(реагент С предоставляет электронную пару для новой связи) или электрофильными:



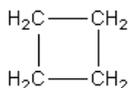
(на образование новой связи используется электронная пара реагирующей молекулы).

Классификация органических соединений. По строению углеродного скелета органические соединения делят на две группы: 1) *ациклические (алифатические)* – соединения с открытой *неразветвленной (а)* и *разветвленной (б)* цепью:

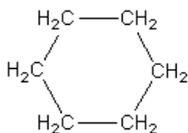


Они подразделяются в свою очередь на: 1) *предельные* (парафины), содержащие только одинарные связи C–C (*алканы*); 2) *непредельные*, имеющие двойные связи C=C (*алкены*) или тройные C≡C (*алкины*); 3) *циклические* соединения, содержащие замкнутые кольца в молекулах. Если кольца состоят только из атомов углерода, соединения называют *карбоциклическими*, если кроме углерода содержатся и другие элементы (N, O, S и др.) – *гетероциклическими*. Карбоциклические соединения делят на *алициклические* (т. е. подобные по свойствам алифатическим), например:

циклобутан,

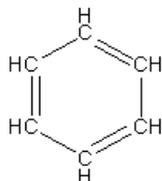


циклогексан

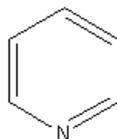


и *ароматические* – бензол и его производные:

бензол



пиридин



4.2 Основы номенклатуры органических соединений

Существуют две различные системы номенклатуры органических соединений: *рациональная* и *заместительная*.

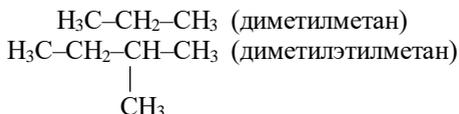
По *рациональной* (радикально-функциональной) номенклатуре органические соединения рассматриваются как продукты усложнения наиболее простого члена данного гомологического ряда, например метана.

По *заместительной* номенклатуре органические соединения рассматриваются как продукты замещения части водородных атомов в главной цепи, цикле на разные углеводородные радикалы или функциональные группы.

В настоящее время общепринятой является разновидность заместительной номенклатуры – международная номенклатура ИЮПАК 1967 года.

Приведем основы наименования углеводородов.

Алканы. По *рациональной номенклатуре* название образуется следующим образом: углеводородные радикалы + метан, при этом в качестве углеродного атома метана принимают атом углерода с наибольшим количеством связей, радикалы обычно перечисляют в порядке возрастания сложности.



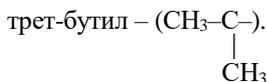
Названия простейших радикалов:

Метил – (CH₃-); этил – (CH₃-CH₂-); пропил – (CH₃-CH₂-CH₂-);

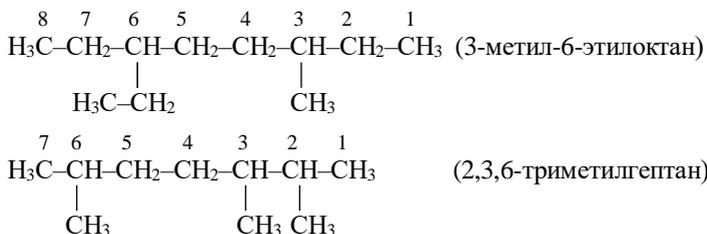
изопропил (втор. пропил) – (CH₃-CH-); бутил – (CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-);

втор-бутил – (CH₃-CH₂-CH-); изобутил – (CH₃-CH-CH₂-);

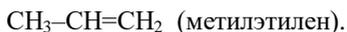




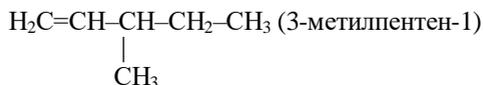
Для построения *заместительного названия* сначала выбирают главную цепь (это должна быть наиболее длинная цепь с наибольшим числом разветвлений). Атомы углерода в цепи нумеруют. Нумерацию начинают с того конца цепи, ближе к которому находятся боковые ответвления. Если радикалы находятся на равном расстоянии от концов цепи, то нумерацию начинают с конца, к которому ближе радикал с меньшим числом атомов, при равенстве же количества атомов в радикалах – с конца, к которому ближе большее число ответвлений. Называя соединение, перечисляют заместители в алфавитном порядке (числители ди-, три- и т. д. во внимание не принимают), причем перед названием радикала ставят цифру, соответствующую номеру углеродного атома главной цепи, при котором находится радикал. После этого называют углеводород, составляющий главную цепь, отделяя слова от цифр дефисом.

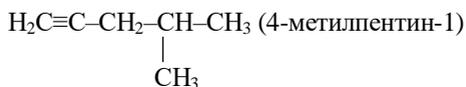


Алкены. По рациональной номенклатуре – углеводородные радикалы + этилен (ацетилен):



По *заместительной* номенклатуре название образуют, заменяя суффикс *-ан* в соответствующем углеводороде на *-ен*. В качестве главной цепи выбирают самую длинную цепь, содержащую двойную связь. Положение связи указывают цифрой, следующей через дефис после суффикса *-ен*. Для алкинов то же самое, только суффикс *-ин*. По числу атомов галогена в молекуле на моно-, ди-, три- и т. д.

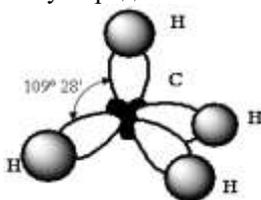




4.3 Природа связи в органических соединениях

Углерод начинает IV группу периодической системы, его электронная формула – $1s^2 2s^2 2p^2$, он является p -элементом. Углерод в органических соединениях, как правило, 4-валентен за счет перехода одного s -электрона на свободную p -орбиталь. Углерод способен образовывать три вида гибридных связей sp , sp^2 и sp^3 .

Полная гибридизация. При sp^3 -гибридизации из одной s - и $3p$ -орбиталей образуются четыре симметрично расположенные sp^3 -орбитали, угол между которыми $109^\circ 28'$. Образуется тетраэдр, в центре которого располагается атом углерода:

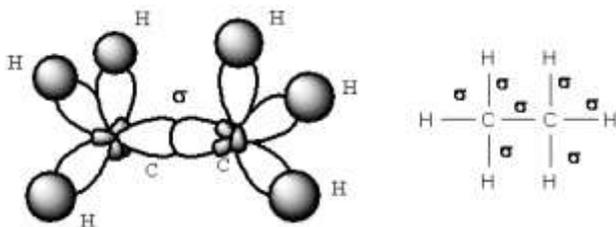


Тетраэдрическая форма атома Углерода в молекуле метана CH_4

Схема sp^3 -гибридизации:

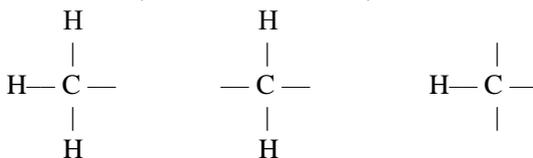


Такая форма гибридизации характерна для предельных углеводородов – алканов, соединений, состав которых отвечает формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$: CH_4 – метан, C_2H_6 – этан, C_3H_8 – пропан, C_4H_{10} – бутан и т. д. В предельных углеводородах между атомами углерода σ -связи (при их образовании область перекрытия электронных облаков располагается на линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов). Слабая полярность σ -связей обуславливает инертность алканов. Они устойчивы к действию кислот, щелочей и окислителей. Характерными являются реакции замещения атомов водорода. В молекуле предельного углеводорода этана σ -связи выглядят так:



При неполном насыщении связей атома углерода образуются *радикалы*:

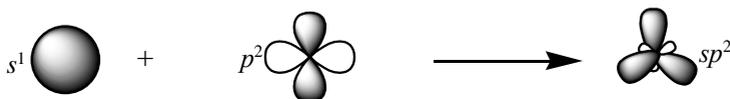
CH₃* – метил, CH₂** – метилен, CH*** – метин



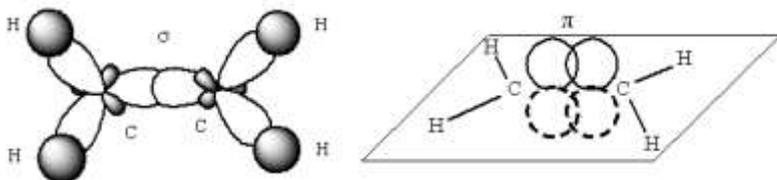
При химических реакциях радикал обычно переходит из одного соединения в другое без изменения.

Неполная гибридизация. Гибридизации подвергаются одна *s* и две *p*-орбитали, третья *p*-орбиталь остается негибридизованной (*sp*²-гибридизация). Образуются расположенные в одной плоскости три гибридных орбитали под углом друг к другу 120° и четвертая – негибридизованная, расположенная перпендикулярно этой плоскости.

Схема *sp*²-гибридизации:

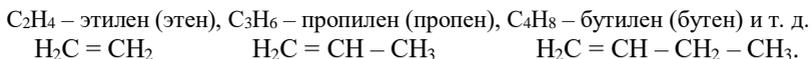


В молекуле непредельного углеводорода этилена (этена) σ- и π-связи следующие:

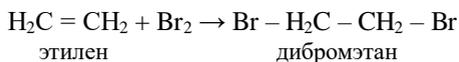


Между двумя атомами углерода возникает двойная связь (σ + π). σ-связь образуется при перекрывании двух гибридизованных орбиталей (*sp*²),

π -связь при перекрывании негибридизированных p -орбиталей. Образуются алкены – соединения с одной двойной связью и общей формулой C_nH_{2n} .

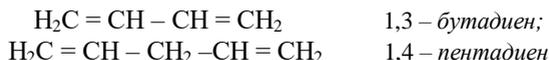


Двойная связь обуславливает повышенную (по сравнению с алканами) реакционную способность алкенов. Они активно вступают в реакции присоединения за счет разрыва менее прочной π -связи. Например:



Двойная связь легко поляризуется за счет смещения электронов, образующих π -связь к одному из атомов углерода.

Соединения с двумя двойными связями называются *диеновыми углеводородами* или *алкадиенами*. При этом, если две двойные связи разделены одной σ -связью, их называют *сопряженными*, двумя или более – *изолированными*. Например:



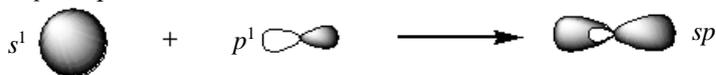
При сопряжении двойных связей возникает *эффект сопряжения*, выражающийся в *делокализации* электронов π -облаков, т. е. в распределении электронов π -облаков по всей молекуле. Поэтому структуру молекулы, например, 1,3 – бутадиена можно представить следующим образом:



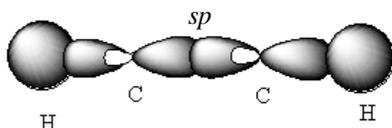
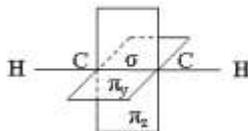
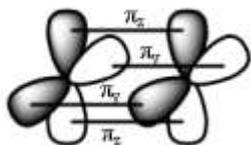
что показывает, что между каждыми двумя атомами углерода образуются не одинарные и не двойные связи, а как бы полуторные.

Вторая неполная гибридизация. Гибридизации подвергается одна s - и одна p -орбитали. Вторая и третья p -орбитали остаются негибридизированными (sp -гибридизация).

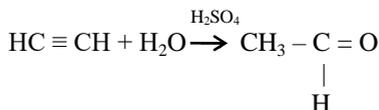
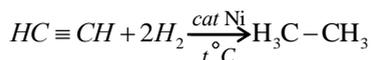
Схема sp -гибридизации :



В этом случае между атомами углерода образуется *тройная связь* ($\sigma + 2\pi$). σ -связь – за счет перекрывания sp -орбиталей, две π -связи – за счет перекрывания двух пар p -орбиталей. Пример – молекула ацетилена.



Ненасыщенные углеводороды с такой тройной связью называют *алкинами*. К ним относят ацетилен (этин) $\text{HC} \equiv \text{CH}$, пропин $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$ и другие гомологи общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Для алкинов типичными являются реакции присоединения (водорода, галогенов, воды), окисления и полимеризации:

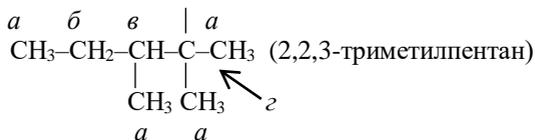


4.4 Углеводороды

Предельные углеводороды. *Предельными углеводородами (алканами)* называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных между собой только σ -связями, и не содержащими циклов. Данная σ -связь образуется, если область перекрывания электронных облаков располагается на линии, соединяющей центры атомов. В гомологическом ряду алканов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) по мере увеличения числа атомов углерода повышаются температуры плавления и кипения гомологов. Первые четыре члена ряда – газы, далее до C_{16} – жидкости, начиная с C_{17} – твердые вещества (при комнатной температуре). Все алканы нерастворимы в воде, плотность их меньше единицы.

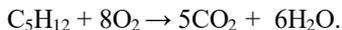
Изомерия. Метан, этан и пропан изомеров не имеют. Бутан имеет 2 изомера, пентан – 3, гексан – 5, гептан – 9, у пентадекана ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$) – 4347. Изомеры обладают различными свойствами, например, у изомеров пентана температура плавления отличается более чем на 100°C , т. е. это разные вещества. В изомерных цепях встречаются атомы углерода четырех типов:





Атомы, обозначенные буквой *a* – называют первичными, буквой *б* – вторичными, *в* – третичными, *г* – четвертичными. Такое же обозначение имеют и атомы водорода, соединенные с соответствующими атомами углерода (водород первичный, вторичный и т. д.).

Химические свойства. В алканах присутствуют два вида связей С–С и С–Н. Энергии связей обоих типов велики, поэтому алканы в реакции вступают трудно. Поскольку полярность связей мала, ионный разрыв не характерен. Более характерны для алканов радикальные реакции, протекающие в жестких условиях. Поэтому алканы – мало реакционные вещества. При обычной температуре не взаимодействуют с кислотами (исключая азотную), щелочами, сильными окислителями. При сравнительно невысоких температурах протекает небольшое число реакций, при которых происходит замена атома водорода на различные атомы и группы – *реакции замещения*. При температуре выше 300 °С на воздухе предельные углеводороды воспламеняются и *сгорают* с образованием CO_2 и H_2O :



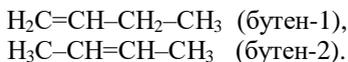
При высоких температурах в отсутствие окислителей происходит разрыв связей с образованием углеводородов с меньшим числом атомов (*крекинг*).

Главный природный источник предельных углеводородов – нефть.

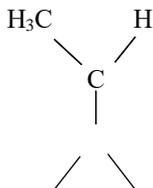
Непредельные (ненасыщенные) углеводороды. Углеводороды, в молекулах которых кроме связей простых (σ) С–С и С–Н имеются углерод-углеродные π -связи, называются непредельными (ненасыщенными).

Алкены. Углеводороды, содержащие только одну π -связь (т. е. двойную связь) называются алкенами (олефинами) или этиленовыми углеводородами. Общая формула их гомологического ряда – C_nH_{2n} (этилен, пропилен, бутилен и т. д.).

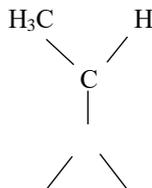
Изомерия. Помимо изомерии углеродного скелета алкены имеют еще изомерию положения двойной связи. Например:



Кроме этого, поскольку вращение вокруг двойной связи затруднено, возникает еще один вид изомерии, характеризующийся положением заместителей по отношению к двойной связи – *цис*-, *транс*-изомерия:

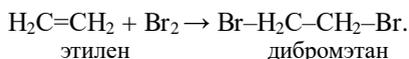


110

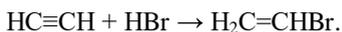




Физические и химические свойства. По физическим свойствам алкены близки к алканам. Первые четыре представителя их гомологического ряда – газы, далее идут жидкости и твердые вещества. В воде они практически нерастворимы. Плотность меньше единицы. Двойные связи прочнее одинарных. Однако для протекания химической реакции нет необходимости полностью разрывать двойную связь. Достаточно превратить ее в простую, а для этого требуется сравнительно небольшая энергия, поэтому химически алкены значительно активнее алканов. Они активно вступают в реакции присоединения за счет разрыва менее прочной π -связи:

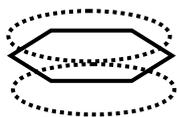


Алкинами (ацетиленовыми углеводородами) называют углеводороды, содержащие кроме σ -связи две π -связи (тройную связь) у одной пары углеродных атомов. Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (этин, пропин, бутин, пентин и т. д.). По физическим свойствам близки к алкенам. Низшие представители гомологического ряда – газы, высшие – твердые вещества. По химическим свойствам также близки к алкенам, для них характерны те же реакции присоединения, что и для алкенов. Протекают эти реакции даже несколько легче:

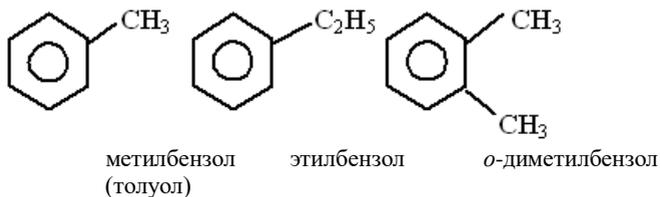


Аренами (ароматическими углеводородами) называют органические соединения, в молекуле которых имеется устойчивая циклическая группа атомов с особым характером связи (ядро бензола). Все арены обладают *ароматичностью*, под которой понимается *способность некоторых непредельных соединений легко вступать в реакции замещения, а не присоединения, и устойчивость к действию окислителей, температуры.*

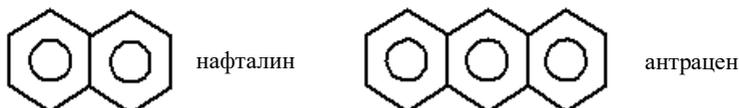
Важнейший представитель аренов – бензол C_6H_6 , принадлежит к гомологическому ряду общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Строение молекулы бензола можно представить следующим образом. Шесть атомов углерода, связанные друг с другом σ -связями, образуют правильный шестиугольник, все шесть атомов расположены в одной плоскости. Электроны p -орбиталей шести атомов углерода в результате эффекта сопряжения образуют единое электронное облако, расположенное над и под кольцом, причем p -электроны не связаны ни с одним из атомов углерода. Таким образом в бензоле между атомами углерода нет обычных двойных и простых связей, а имеются некоторые промежуточные полуторные связи, образованные σ -связью и электронными облаками p -электронов.



Бензол – родоначальник гомологического ряда, который можно построить, замещая водородные атомы бензольного кольца на радикалы, образующие боковые цепи:

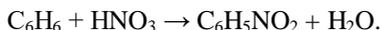


Часто встречаются структуры, содержащие несколько бензольных ядер, их называют конденсированными:



Первые члены гомологического ряда бензола – жидкости. По мере роста величины молекулы в гомологическом ряду увеличиваются до температуры плавления и кипения. Конденсированные ароматические вещества все твердые. Арены нерастворимы в воде. Плотность их меньше единицы.

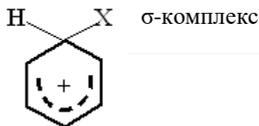
Бензол и его гомологи химически инертны, устойчивы к действию окислителей. Реакции присоединения для бензола не характерны. Главная особенность бензола и других ароматических соединений – способность замещать атомы водорода на атомы галогенов или функциональные группы:



Реакции замещения в бензольном кольце идут по стадиям с образованием промежуточных продуктов, так называемых π - и σ -комплексов. В π -комплексе взаимодействующие с бензолом ионы еще не связаны с каким-либо из атомов бензольного ядра химической связью. Происходит чисто электростатическое взаимодействие иона с π -электронной плотностью бензольного ядра.

В σ -комплексе уже есть химическая связь за счет электронной пары одного из атомов углерода. При этом бензольное ядро теряет часть своей электронной плотности и ароматичность нарушается. Это энергетически невыгодно, поэтому происходит отщепление протона и образуется устойчивое производное бензола.

π-комплекс

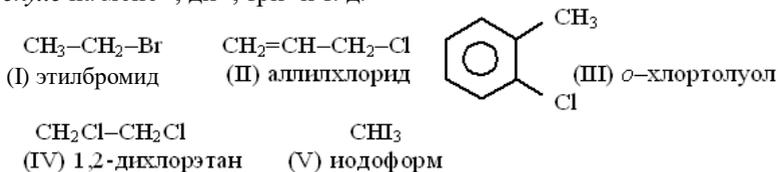


4.5 Производные углеводородов

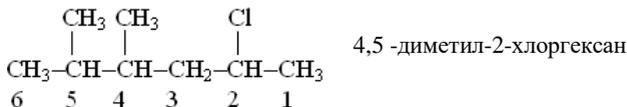
При замещении атомов водорода в углеводородах на функциональные группы получают их функциональные производные: *галогенпроизводные, оксипроизводные* и т. д.

Соединения, в которых содержится только одна какая-либо функциональная группа – монофункциональные, несколько одинаковых групп – полифункциональные, несколько разных функциональных групп – гетерофункциональные.

Галогенпроизводные углеводородов – производные углеводородов, содержащие вместо одного или нескольких атомов водорода галогены – фтор, хлор, бром, йод. По *характеру углеводорода* их делят на насыщенные (I), ненасыщенные (II) и ароматические (III). По *числу атомов галогена в молекуле* на моно-, ди-, три- и т. д.



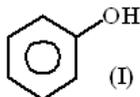
Номенклатура. По *рациональной номенклатуре* название образуют из названия углеводородного радикала и галогена: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$ (этилбромид), CH_3I (метилиодид). По *номенклатуре ИЮПАК* положение атома галогена указывают цифрой, которая вместе с названием галогена располагается перед наименованием углеводородного радикала. Нумерацию начинают с конца цепи, к которому ближе атом галогена:



Физические и химические свойства. Температура кипения и плотность возрастают с увеличением длины цепи, с переходом от F к Cl и далее к I и с увеличением числа атомов галогена. Все галогенпроизводные в воде нерастворимы, но растворяются в органических растворителях, токсичны.

Отличительная особенность галогенпроизводных – склонность к реакциям замещения галогенов на другие атомы, радикалы или функциональные группы.

Окисоединения – органические соединения, содержащие в своем составе оксигруппу, т. е. гидроксильную (ОН⁻) группу. Гидроксильная группа является функциональной группой спиртов и фенолов. В фенолах (I) она связана непосредственно с атомом углерода бензольного ядра, в спиртах (II) – с любым другим углеродным атомом:

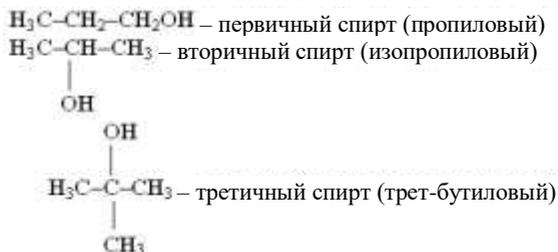


(I) – фенол $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (II) – этиловый спирт

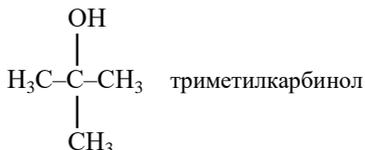
Спирты

Классификация, номенклатура. По строению углеводородного радикала спирты подразделяют на алифатические, непредельные и ароматические.

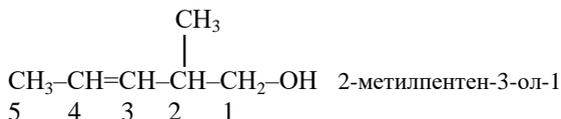
По числу гидроксильных групп спирты делятся на одно-, двух-, трех- и многоатомные. Простейший одноатомный спирт – CH_3OH (метанол); двухатомный $\text{-HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (этиленгликоль, этандиол-1,2); трехатомный $\text{-HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ (глицерин, пропантриол-1,2,3). По расположению гидроксильной группы у первичного углеродного атома – первичные спирты, у вторичного – вторичные, у третичного – третичные:



По рациональной номенклатуре название производят от наименования радикала (этиловый спирт), а для разветвленных цепей как производные простейшего спирта – метилового (карбинола):



По номенклатуре ИЮПАК к наименованию углеводорода добавляют окончание *-ол* с указанием номера углеродного атома, с которым соединен гидроксил:



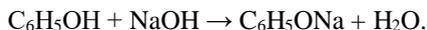
Одноатомные спирты образуют *гомологический ряд* с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$.

Спирты нормального строения до C_{11} – жидкости, с бóльшим числом атомов углерода – твердые вещества. Легче воды, бесцветны. До C_3 – имеют спиртовой запах, $\geq C_4$ – с неприятным (сивушным) запахом. Низшие спирты хорошо растворимы в воде, легко воспламеняются, многие ядовиты.

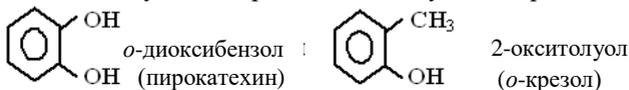
Из *химических реакций* наиболее характерны реакции замещения, протекающие с разрывом связей C–O и O–H:



Фенолы – кристаллические вещества. В воде труднорастворимы. Температуры плавления фенолов выше, чем спиртов с таким же числом углеродных атомов. Они обладают кислотными свойствами более сильными, чем у спиртов, могут вступать в реакции со щелочами с образованием фенолятов:



Наименование фенолов образуется добавлением приставки *окси-* к наименованию соответствующего ароматического углеводорода:



Простые эфиры – соединения с общей формулой $R–O–R_1$. Их можно рассматривать как продукт замещения атома водорода в молекуле оксисоединения на радикал. *Названия эфиров* складываются из наименований радикалов и добавления слова «эфир». По *номенклатуре ИЮПАК* к наименованию углеводорода добавляют название *алкокси-*:

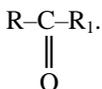


Низшие представители – газы, остальные жидкости. Обладают приятным запахом, плохо растворимы в воде. Устойчивы, в обычных условиях не взаимодействуют с щелочами, кислотами, металлическим натрием.

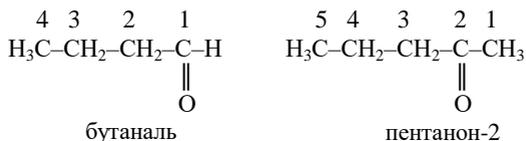
Оксосоединения – органические вещества, содержащие карбонильную группу $>C=O$. В *альдегидах* карбонильная группа связана с одним углеводородным радикалом:



в молекулах *кетонов* – с двумя:



Альдегиды часто называют по наименованию кислот, в которые они превращаются при окислении (например, уксусный альдегид). Кетоны по рациональной номенклатуре именуют, называя радикалы и добавляя слово кетон (диметилкетон). По *ИЮПАК* называют углеводород и добавляют в конце *-аль* для альдегидов (бутаналь), *-он* для кетонов с указанием номера углеродного атома, связанного с кислородом (пентанон-2). Например:



Муравьиный альдегид – газ, остальные альдегиды и кетоны – жидкости или твердые вещества, легче воды, хорошо в ней растворимы. Низшие альдегиды имеют резкий запах, более резкий, чем у кетонов. Высшие ($>C_{10}$) – приятный запах.

Карбонильная группа придает веществам повышенную реакционную способность.

Основные реакции:



Альдегиды, в отличие от кетонов, способны к реакциям полимеризации.

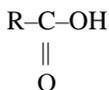
Производными альдегидов и кетонов являются углеводы.

Углеводы (сахара) – вещества, представляющие собой многоатомные спирты, содержащие альдегидо- или кетонгруппу, а также некоторые их производные (полисахариды).

Карбоновые кислоты – соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу:



общая формула:



В зависимости от количества карбоксильных групп различают карбоновые кислоты *одноосновные* (одна карбоксильная группа, I); *двухосновные* (две карбоксильные группы, II); *трехосновные* (III) и *многоосновные*:

I $\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—COOH}$ (пропионовая кислота);

II $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$ (малоновая кислота);

III $\text{HOOC—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—COOH}$ (1,2,3-пропантрикарбоновая кислота)

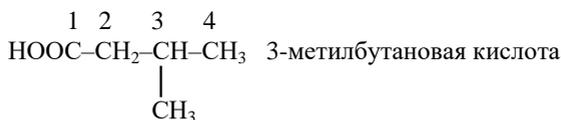


В зависимости от типа углеводородного радикала карбоновые кислоты подразделяют на *алифатические* (насыщенные и ненасыщенные, IV) и *ароматические*, V):

IV $\text{H}_2\text{C=CH—COOH}$ (акриловая кислота);

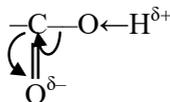
V $\text{H}_5\text{C}_6\text{—COOH}$ (бензойная кислота).

Для наименования карбоновых кислот широко используют тривиальные названия, часто связанные с источниками получения: *муравьиная*, *уксусная*, *стеариновая*. По ИЮПАК – название углеводородного радикала (точнее углеводорода с тем же числом атомов углерода) + окончание *-овая*, нумерация начинается с атома углерода карбоксильной группы:



Свойства карбоновых кислот. Первые три кислоты – подвижные жидкости с резким запахом, начиная с C_4 – маслянистые жидкости с неприятным (прогорклым) запахом, с C_{10} – твердые вещества. Низкомолекулярные растворимы в воде, но с увеличением молекулярной массы растворимость падает.

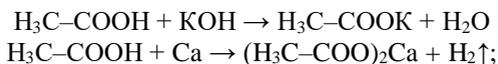
Химические свойства обусловлены наличием карбоксильной группы, вызывающей смещение электронного облака к кислороду и ослабление связи O—H в гидроксиле:



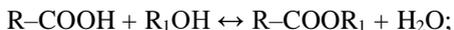
В результате водород становится подвижным и при диссоциации карбоновых кислот отщепляется: $\text{RCOOH} \leftrightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}^+$, чем и объясняются их кислотные свойства. Все органические кислоты – слабые электролиты. Самой сильной из них является муравьиная кислота HCOOH . Степень диссоциации и сила этих кислот уменьшаются с увеличением числа углеродных атомов.

Основные реакции:

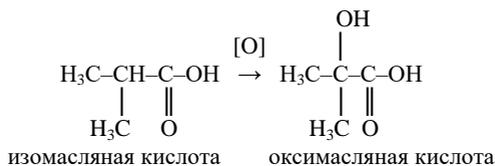
1) карбоновые кислоты, подобно минеральным, взаимодействуют с металлами, оксидами и гидроксидами металлов, образуя соли карбоновых кислот:



2) взаимодействуют со спиртом, образуя сложные эфиры:



3) окисляются с образованием *оксикислот*:



Производными карбоновых кислот являются *липиды* – жиры и жироподобные вещества, мыла.

Жиры – сложные эфиры глицерина (глицериды) и различных органических кислот (прежде всего так называемых высших жирных кислот, т. е. алифатических кислот с числом углеродных атомов более 15).

Мыла – щелочные соли высших жирных кислот.

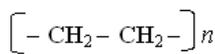
5 ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛИМЕРЫ

5.1 Классификация, строение полимеров

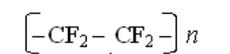
Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называют химические соединения с молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов (белки).

Полимерами называются ВМС, молекулы которых построены из многократно повторяющихся элементарных звеньев, соединённых между собой ковалентными связями в длинные цепи. По составу основной цепи полимеры делятся на *гомоцепные* и *гетероцепные*.

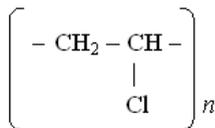
ВМС и полимеры, главная цепь макромолекул которых построена из атомов только одного какого-либо элемента, называются *гомоцепными*. Среди гомоцепных полимеров основное место занимают карбоцепные, главная цепь макромолекул которых состоит только из атомов углерода. К этому классу следует отнести, например, полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, полихлоропрен, полистирол и др.



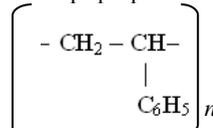
полиэтилен



политетрафторэтилен



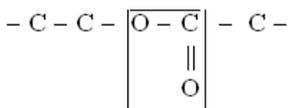
поливинилхлорид



полистирол

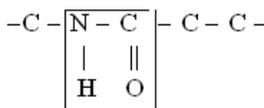
ВМС и полимеры, главная цепь которых построена из атомов разных элементов, называются *гетероцепными*. К этой группе относят целлюлозу, белки, полиэферы, полиамиды, полиуретаны, соединения полиэпоксидов и др.

Строение цепи полиэфиров

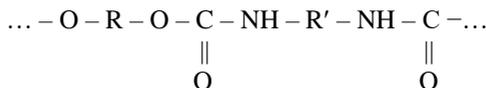


Сложноэфирная связь

Строение цепи полиамидов



Пептидная связь



полиуретан

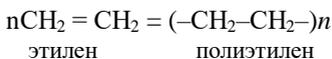
ВМС, молекулы которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называют *сополимерами*: ...АВАВАВАВ... (А и В – мономерные

звенья). Если из каждого вида звеньев образуются длинные последовательности, сменяющие друг друга ...AAAA...AABVVV...VBAAAA...AABVVV... – такие ВМС называют *блоксополимерами*.

По химическому составу полимеры делятся на органические, неорганические и элементорганические.

Органические полимеры содержат связи С–Н и функциональные группы, включающие атомы азота, кислорода, галогенов, серы, входящие в состав главной цепи и боковых групп.

Простейшим органическим полимером является полиэтилен – продукт полимеризации этилена. В процессе реакции полимеризации происходит последовательное присоединение молекул низкомолекулярного вещества к растущей углеводородной цепи:



Низкомолекулярные вещества, из которых синтезируются полимеры, называют *мономерами*. Органические полимеры – высокомолекулярные соединения и их молекулы носят название *макромолекул*.

Число, показывающее сколько молекул мономера соединяется в макромолекулу, называется *степенью полимеризации*:

$$n = \frac{M}{m},$$

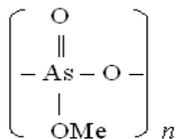
где n – степень полимеризации;

M – молярная масса макромолекулы;

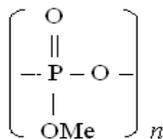
m – молярная масса элементарного звена (мономера).

Наибольшее значение имеют полимерные соединения с высокой степенью полимеризации – высокополимеры.

Неорганические полимеры – это природные и синтетические высокомолекулярные соединения, в которых отсутствуют атомы углерода и водорода (т. е. связи С–Н), присущие органическим полимерам:



полиарсенаты



полифосфаты

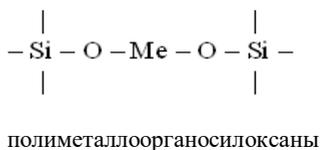
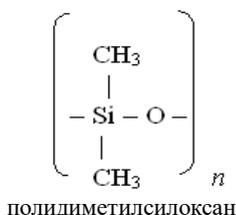
Элементорганические полимеры содержат как органические, так и неорганические группы.

К элементорганическим полимерам относятся:

а) соединения, главная цепь которых построена из атомов углерода и гетероатомов (за исключением атомов азота, серы и кислорода);

б) соединения с неорганическими цепями, если они содержат боковые группы с атомами углерода, присоединёнными непосредственно к цепи;

в) соединения, главная цепь которых состоит из атомов углерода, а в боковые группы входят гетероатомы (за исключением атомов азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно соединённые с углеродными атомами цепи.



По строению полимерных цепей полимеры можно разделить на три группы: линейные, разветвлённые и сетчатые.

Линейными называются полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные зигзагообразные цепи. Если в общем виде остаток мономера обозначить буквой А, то цепь линейного полимера можно схематически записать следующим образом:



Линейные макромолекулы не имеют ответвлений от основной цепи, но могут иметь замещающие группы в звеньях. Примером линейного полимера служит полиэтилен.

Разветвлённый полимер (рисунок 5.1) представляет собой длинную цепь (называемую обычно главной или основной) с боковыми ответвлениями (боковые цепи), причём число этих ответвлений и их длина могут варьироваться в очень широких пределах:

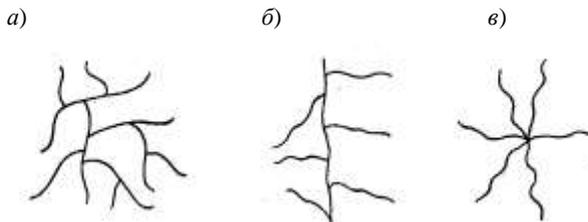


Рисунок 5.1 – Схемы строения разветвленных макромолекул:
а – статистической; б – гребнеобразной; в – звездообразной

Большая степень разветвленности макромолекул и наличие коротких, но часто расположенных боковых ответвлений, приводит, как правило, к ухудшению физико-механических свойств полимера. Напротив, небольшая степень разветвленности макромолекул с длинными боковыми ответвлениями, находящимися друг от друга на расстояниях, превышающих длину сегментов, придаёт полимеру ряд положительных качеств. Примером разветвленных полимеров является полистирол.

Сетчатыми или *пространственными* называются полимеры (рисунок 5.2), построенные из длинных цепей, соединённых друг с другом в трёхмерную сетку поперечными химическими связями.

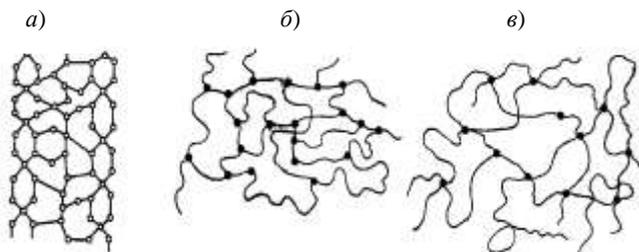


Рисунок 5.2 – Схемы строения:

a – микросетчатого; *б* – макросетчатого разветвленного;

в – макросетчатого сшитого полимера

Сетчатые полимеры нерастворимы и лишь ограниченно набухают в результате диффузии малых молекул растворителя в пространственную сетку полимера. Чем больше число поперечных связей между макромолекулами, тем меньше степень набухания полимера. Примером сетчатого полимера является полифенолоформальдегид.

Полимеры различно ведут себя под воздействием температуры. По этому признаку органические полимеры делятся на *термопластичные* и *терморективные*. Свойства линейных или слабоветвленных полимеров (термопластов) обратимо изменяются при многократном нагревании и охлаждении. При повышении температуры они становятся пластичными и могут перейти в вязко-текучее состояние. Понижением температуры эти полимеры можно снова перевести в твердое (стекловидное) состояние. В связи с этим такие полимеры названы *термопластичными*. Многие виды конструкционных пластмасс составляют термопласты: полиамиды, поливинилхлорид, полиэтилен, поликарбонат, полиметилметакрилат (оргстекло), полистирол и др. Термопласты растворимы в соответствующих растворителях.

Пространственные полимеры при нагревании не могут быть переведены в пластичное состояние без разрыва химических связей между цепями макромолекулы, так как они при сильном нагревании подвергаются

разрушению. Это *термореактивные реактопласты*. При высокой температуре реактопласты приобретают трехмерную сетчатую структуру. К термореактивным полимерам, например, относятся широко используемые в технике эпоксидные и фенолформальдегидные смолы.

5.2 Методы получения полимеров

Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных соединений двумя методами: полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация является частным случаем реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, в результате раскрытия ненасыщенных связей или циклов, не сопровождающаяся выделением побочных продуктов и протекающая без изменения элементарного состава. Молекулярная масса полимера равна сумме молекулярных масс тех молекул, которые его образовали.

Необходимым условием реакции полимеризации является наличие двойной или тройной связи в молекулах мономеров.

Под действием ряда агентов (света, тепла, ионизирующего излучения, энергии веществ, специально введенных для этой цели), одна связь разрывается и молекула превращается в радикал, обладающий двумя свободными валентностями (бирадикал). Эти радикалы связываются между собой, образуя макромолекулы.

Например, полиэтилен получают под давлением 150–250 МПа при температуре 150–250 °С или же при низком давлении, но в присутствии катализатора. В зависимости от условий полимеризации получают полиэтилен с различной молекулярной массой, а следовательно, и свойствами. Методом полимеризации получают многие полимеры, например:



Поликонденсация представляет собой процесс образования высокомолекулярного соединения, сопровождающийся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (H₂O, NH₃, CO₂, HCl и др.) При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух

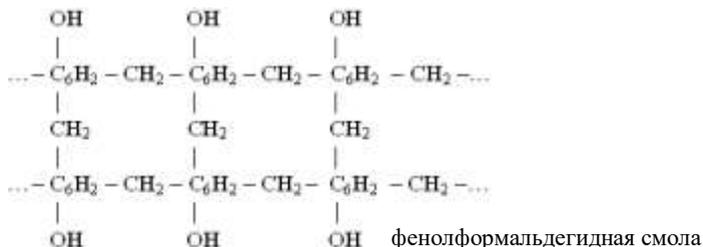
функциональных групп (ОН, СООН, Cl₂, NH₂ и т. д.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. Вследствие этого элементарный состав образующегося полимера и исходного мономера будет неодинаков.

Реакции поликонденсации обратимы. Это значит, что одновременно протекают два процесса: образование продуктов конденсации и их деструкция (распад). Процессы поликонденсации осуществляются обычно в присутствии катализаторов. При поликонденсации двухатомных спиртов получают линейные простые полиэфиры. В качестве побочных продуктов в этих реакциях выделяется вода.

Классическим примером реакции поликонденсации и образования полимера пространственного строения является поликонденсация фенолов с альдегидами, протекающая в несколько стадий:



В результате образуется сшитый полимер с пространственной сеткой:



5.3 Фазовые и физические состояния полимеров

В основу классификации вещества по агрегатному состоянию на твердое, жидкое и газообразное положена способность тел сохранять свою форму и объем, а также способность сопротивляться воздействию внешних сил.

В полимерах, вследствие большой длины молекул, энергия межмолекулярного взаимодействия настолько велика, что затрудняет перемещение макромолекул относительно друг друга и делает невозможным отрыв всей макромолекулы от массы полимера. Необходимая для этого энергия вызывает разрыв химической связи, т. е. деструкцию

полимера. Поэтому многие полимеры невозможно перевести не только в газообразное, но в некоторых случаях даже в жидкое состояние. Таким образом, большинство полимеров могут существовать в двух агрегатных состояниях – твердом и жидком.

В полимерах, так же как и в низкомолекулярных соединениях, упорядоченность взаимного расположения молекул может быть различной, а следовательно, разными могут быть фазовые состояния. Если порядок взаимного расположения звеньев и цепей соблюдается на расстояниях, превышающих во много раз размеры самих молекул (дальний порядок), то полимер находится в кристаллической фазе. При отсутствии такого порядка взаимного расположения макромолекул полимер находится в аморфной или жидкой фазе (жидкую фазу полимеров часто называют аморфной). Полимеры в аморфной фазе могут существовать в трёх физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Стеклообразное состояние аморфного полимера характеризуется фиксированным беспорядочным расположением макромолекул относительно друг друга и ограниченной подвижностью звеньев, т. е. полимер является упругим твёрдым телом. При очень низких температурах, когда невозможна хотя бы частичная реализация гибкости цепей (эта температура называется температурой хрупкости и обозначается $T_{хр}$), стеклообразные полимеры ведут себя как хрупкие материалы, т. е. начинают разрушаться при очень малой величине деформации. С повышением температуры увеличивается энергия тепловых движений макромолекул. Когда эта энергия становится достаточной, чтобы проявилась гибкость макромолекул, полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

В *высокоэластическом* состоянии небольшие напряжения вызывают перемещение отдельных участков цепных молекул и их ориентацию в направлении действующей силы. После снятия нагрузки макромолекулы под влиянием теплового движения принимают первоначальную равновесную форму. Следовательно, высокоэластическое состояние характеризуется значительными обратимыми деформациями при малых деформирующих нагрузках. В этом состоянии полимер ведет себя как эластичное тело.

С дальнейшим повышением температуры энергия тепловых движений возрастает настолько, что макромолекулы приобретают способность перемещаться относительно друг друга целиком. Полимер из высокоэластического состояния переходит в вязкотекучее состояние. В *вязкотекучем* состоянии полимер ведёт себя как вязкая жидкость.

Таким образом, полимерный материал переходит из одного физического состояния в другое при изменении температуры, которая оказывает существенное влияние на запас тепловой энергии макромолекул. Так, при комнатной температуре полистирол и полиметилметакрилат являются

хрупкими телами, напоминая по ряду свойств силикатное стекло, в то время как резина способна к очень большим обратимым деформациям.

В большинстве случаев переработка полимерных материалов в изделия сводится к тому, что путем изменения температуры материалу сообщают способность легко деформироваться и принимать нужную форму. К таким технологическим приемам относятся литье под давлением, каландрование, шприцевание, штамповка с последующей вулканизацией резиновых смесей.

Влияние температуры на механические свойства полимеров имеет большое практическое значение. С изменением температуры меняются все механические свойства полимеров: механическая прочность, деформируемость, способность развивать обратимые и необратимые деформации, сопротивление утомлению при многократных деформациях, износ.

В качестве характеристики механических свойств удобно пользоваться значением деформации, развивающейся под действием определенного напряжения за определенный промежуток времени. Кривая зависимости деформации от температуры при постоянной нагрузке называется *термомеханической кривой* (рисунок 5.3).

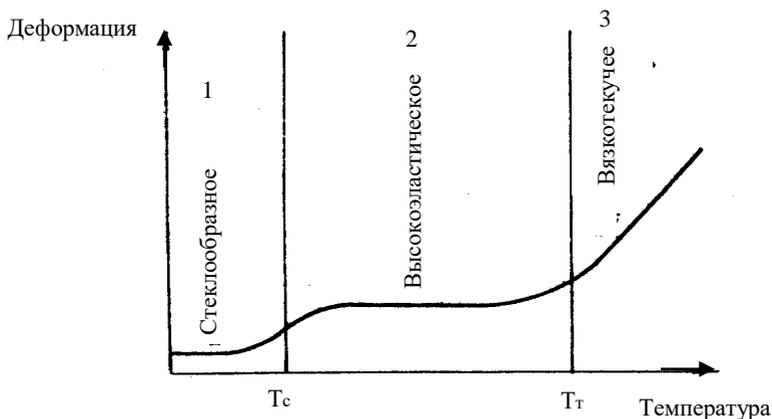


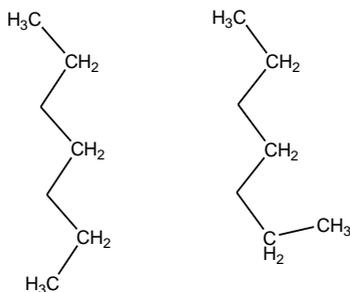
Рисунок 5.3 – Термомеханическая кривая

Для некристаллических линейных полимеров термомеханическая кривая имеет три участка, соответствующих трем физическим состояниям. Первый участок соответствует стеклообразному состоянию, для которого характерны малые деформации при наибольших значениях напряжения, второй — высокоэластическому состоянию, с большими обратимыми деформациями. При более высоких температурах относительные перемещения цепей как единого целого настолько облегчаются, что

наступает так называемое истинное течение полимера. Далее полимер переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее, что сопровождается резким увеличением деформации. Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (температура текучести T_T) не является определенной точкой: это средняя температура той области, в которой развивается истинное течение полимера. Температура текучести полимера, так же, как и температура стеклования, зависит от режима деформации. При этом наблюдается определенная зависимость температуры текучести от молекулярной массы полимера. Поэтому метод термомеханических кривых широко используется при изучении структуры и свойств полимеров.

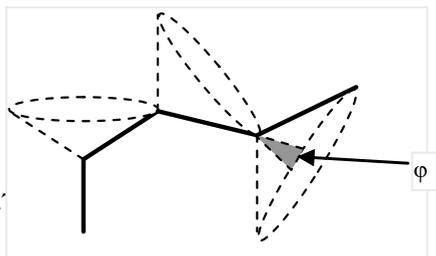
5.4 Форма, гибкость и структура макромолекул полимеров

Макромолекулы могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. В линейных макромолекулах атомы и группы атомов *могут вращаться вокруг одинарных связей*. При этом может образовываться множество различных изомерных структур, называемых конформациями макромолекулы:



Конформация I \rightarrow Конформация II

Совершенно свободного вращения в макромолекулах не существует вследствие взаимодействия с боковыми группами соседних звеньев и с другими молекулами. Дуговой угол ϕ , в пределах которого может вращаться звено, является характеристикой жесткости макромолекулы. Наименьший отрезок макромолекулы, в пределах которого достигается возможность свободного вращения (360°), называется сегментом. Чем больше длина сегмента, тем более жесткой является макромолекула. Гибкость макромолекулы характеризует ее способность изменять свою форму.



упаковываться. Регулярность структуры – одно из условий кристаллизации полимеров.

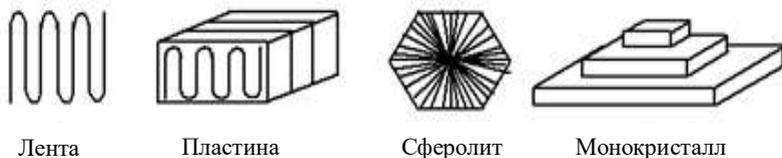


Рисунок 5.4 – Элементы надмолекулярной структуры кристаллических полимеров

5.5 Надмолекулярная структура полимеров.

Методы ее регулирования

В 1957 г. советские ученые В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский на основании анализа данных электронномикроскопических и рентгеноструктурных исследований сделали вывод о невозможности полностью хаотического расположения молекул в аморфных и тем более в кристаллических полимерах. Было установлено, что наличие элементов упорядоченности во взаимном расположении макромолекул любых полимеров является скорее правилом, чем исключением и обусловлено большими размерами молекулярных цепей, что увеличивает вероятность и энергию межмолекулярного взаимодействия.

Надмолекулярная структура аморфных полимеров

Если макромолекулы аморфного полимера достаточно гибки, то они могут свертываться в клубки – глобулы (рисунок 5.5). Однако такая структура характерна, в основном, для разбавленных растворов полимеров. Развернутые макромолекулярные цепи образуют линейные агрегаты цепей – пачки, характеризующиеся приблизительно параллельным расположением в них участков агрегируемых цепей. Пачки, агрегируясь, в свою очередь образуют фибриллы.



Рисунок 5.5 – Элементы надмолекулярной структуры аморфных полимеров

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

В аморфных полимерах пачка образована нерегулярными молекулами и не может принять правильной формы. Если пачка образована более регулярными молекулами, то в ней происходит кристаллизация.

Макромолекулы располагаются так, чтобы образовывалась пространственная решетка. Кристаллическая пачка имеет тенденцию складываться в так называемые *ленты* (см. рисунок 5.4), что термодинамически выгодно, так как позволяет уменьшить поверхностную энергию. Ленты складываются в *пластины*. Пластины, наслаиваясь друг на друга, образуют *монокристаллы* или *сферолиты*.

Сферолиты могут возникать и при агрегации пачек не в ленты и пластины, а в фибриллы. *Основной структурной единицей надмолекулярной структуры кристаллических полимеров является сферолит.*

Регулирование надмолекулярной структуры полимеров. Наибольшее улучшение физико-механических свойств полимеров достигается уменьшением размеров сферолитов. *Изменение размеров кристаллических образований* достигается рядом специальных методов: *введение в состав полимера поверхностно-активных веществ* способствует уменьшению размеров сферолитов; *введение пластификатора* приводит обычно к противоположному результату; эффективное изменение структуры и свойств достигается *введением искусственных зародышей структурообразования* (ИЗС). Вводимые в количестве 0,1–0,2 % они *уменьшают размеры сферолитов в 5–10 раз*. ИЗС являются: $Pb(PO_4)_2$, Al_2O_3 , $BaSO_4$, MoS_2 и т. п.

Хорошие результаты могут быть достигнуты *посредством регулирования термического режима формирования изделия*. Чем меньше время выдержки изделия при температуре кристаллизации, тем меньше размеры надмолекулярных образований и выше механические свойства изделия.

5.6 Основные методы переработки полимерных материалов

Несмотря на достаточно низкую температуру плавления (10–250 °С) большинства полимеров, их переработка представляет определенную трудность. Полимеры обладают высокой вязкостью и их невозможно заливать в формы как металл. К расплаву требуется приложить давление (иногда сотни атмосфер). Линейные литьевые полимеры перерабатываются двумя основными способами, обеспечивающими наибольшую производительность. Это – экструзия и литье под давлением.

Экструзия. Принцип действия экструдера прост, более всего он напоминает большую мясорубку. У него есть конусное отверстие для загрузки материала – бункер, шнек или винт для транспортировки материала (рисунок 5.6).

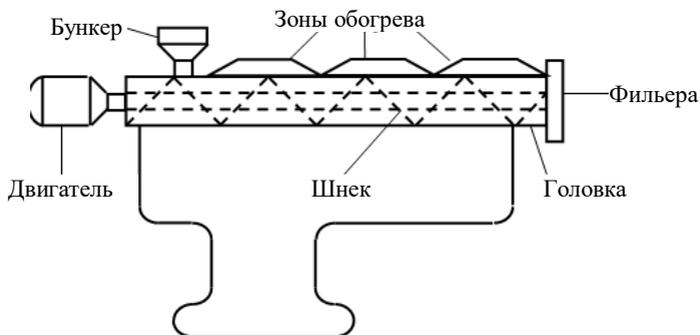


Рисунок 5.6 – Схема экструдера для переработки полимеров

Шнек вращается электродвигателем и подогревается снаружи электронагревателями или теплоносителем. Расплавленный материал непрерывно выдавливается через формующее отверстие головки (фильеру) в виде профиля того или иного сечения. Производительность экструдеров зависит от диаметра шнека, отношения длины шнека к диаметру, скорости его вращения. Современные экструдеры выпускаются со шнеком диаметром 9–400 мм и с отношением длины к диаметру 6–36. Производительность экструдеров составляет 3–3000 кг/ч. Метод экструзии в сочетании с раздувом применяют для получения полых изделий (флаконы, бутылки) и пленочных материалов. Экструзией можно перерабатывать и термореактивные материалы (используется реже).

Литье под давлением. Литьем под давлением можно с высокой производительностью (но более низкой, чем при экструзии) получать из термо- и реактопластов изделия массой от долей грамма до десятков килограммов. Сущность литья под давлением: материал нагревают до вязкотекучего состояния вне формы. Затем полученный расплав под давлением подают в холодную форму, где он быстро застывает и извлекается из формы в виде готового изделия. Различают горизонтальные и вертикальные литьевые машины (рисунок 5.7).

Охлаждение

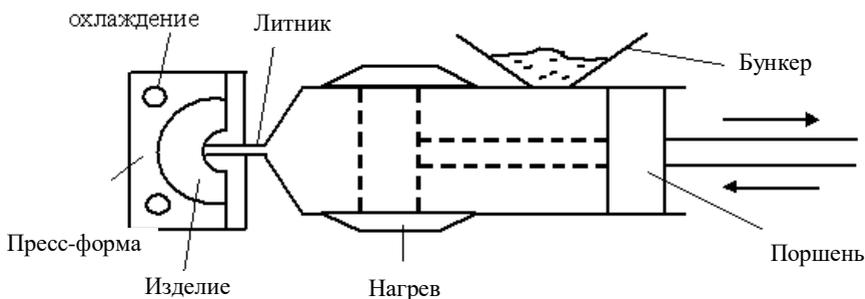


Рисунок 5.7 – Схема горизонтальной литевой машины для переработки полимеров

Для облицовки крупногабаритных изделий полиамидом используют автоклавы, из которых расплавленный полимер выдавливают сжатым азотом.

Изделия сложной формы, больших габаритов или содержащие большое количество наполнителей (особенно волокнистых) из реактопластов (в основном) и термопластов получают прессованием. Недостаток этого метода – низкая производительность.

5.7 Характеристика отдельных полимеров

Полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$ – термопластичное полупрозрачное вещество, продукт полимеризации этилена. Полимеризацию ведут либо при высоком давлении (~200 МПа) и 200 °С либо при атмосферном давлении с применением в качестве катализатора триэтилалюминия $Al(C_2H_5)_3$ в смеси с $TiCl_4$. Полиэтилен высокого давления – высококачественный диэлектрик, использование которого возможно в диапазоне высоких и сверхвысоких частот. Полиэтилен (ПЭ) устойчив к действию агрессивных сред (концентрированных кислот и щелочей), влагонепроницаем, эластичен, легок ($\rho = 0,92-0,96 \text{ г/см}^3$), механически прочен. Способен набухать в углеводородах ароматического ряда и в галогенопроизводных ациклических углеводородах (хлороформ, тетрагидрид углерода). Может эксплуатироваться в интервале от -20 до +100 °С, за этими пределами становится хрупким или размягчается. Чтобы повысить температурный интервал размягчения до +200 °С, полиэтилен облучают нейтронами. При этом атомы водорода отрываются от макромолекул и происходит поперечное сшивание образующихся макрорадикалов за счет образовавшихся свободных валентностей. Облученный полиэтилен более стойкий к действию растворителей, чем исходный.

Полиэтилен находит широкое применение в разных отраслях промышленности и в строительной технике. Например, при строительстве

оросительных каналов в качестве облицовочного материала вместо бетона используется полиэтиленовая пленка. Эта же пленка, пропускающая свыше 90 % ультрафиолетового излучения, применяется при сооружении теплиц. Из полиэтилена изготавливают трубопроводы для воды и агрессивных жидкостей (кислот, щелочей и т. д.), оболочки кабелей, шланги, а также декоративные плитки и покрытия в целях защиты от атмосферных воздействий и коррозии. Например, полиэтиленовой пленкой можно покрывать листы алюминия. Образующийся *алюмопласт*, обладая эластичностью, устойчивостью против коррозии и химически агрессивных жидкостей, применяется для декоративной отделки строительных конструкций. Из полиэтилена делают емкости для хранения и транспортировки агрессивных жидкостей (например, плавиковой кислоты) и другие изделия. Благодаря высоким электрическим свойствам его применяют в производстве деталей радиотехнической аппаратуры, высокочастотных кабелей и т. д.

Полипропилен $[-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-]_n$ получают ионной полимеризацией пропилена, используя в качестве катализатора комплекс Циглера – Натта. Средняя молекулярная масса полипропилена 300–700 тыс. В химическом отношении полипропилен (ПП) аналогичен полиэтилену, но отличается значительно большей механической прочностью, что позволяет применять его для изготовления водопроводных труб различного диаметра, а также в качестве облицовочного материала с антикоррозионными и декоративными целями. Особое значение для строительства приобрела полипропиленовая пленка, применяемая в качестве гидроизоляционного материала. Полипропилен в виде порошка добавляют в асфальты для повышения стойкости к старению и воздействию высоких температур. Полипропилен можно использовать для армирования цемента. Получаемый при этом строительный материал близок к асбестоцементу, но технология его изготовления проще и безвреднее: нет контакта человека с асбестовой пылью.

Полиизобутилен $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$ – эластичный каучукоподобный полимер, обладающий высокими электроизоляционными свойствами. Механическая прочность его невелика. Кроме того, он имеет существенный недостаток – хладотекуч. Поэтому не применяется в чистом виде, а используется либо в виде композиций с наполнителями (до 50 %), либо изобутилен сополимеризуют с изопреном и получают сополимер – бутилкаучук. Полиизобутилен обладает хорошей стойкостью к агрессивным средам и, что очень важно, водостойкостью. Это качество следует учитывать при выполнении строительных работ, где полиизобутилен применяется в виде гидроизоляционных пленок, прокладочных материалов при сооружении фундаментов и для гидроизоляционных мембран при постройке автомобильных дорог. Увеличение прочности и жесткости конструкций из

полиизобутилена при введении в него активных наполнителей (сажа, графит и др.) делает этот полимер еще более эффективным материалом в строительстве.

Полистирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ – стеклообразный хрупкий продукт полимеризации стирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. Чистый полистирол (ПС) получают радикальной полимеризацией стирола с использованием инициаторов (блочным или эмульсионным методом). Блочный полистирол, имеющий среднюю молекулярную массу от 60 до 200 тыс., характеризуется высокой чистотой и пропускает до 90 % излучения видимой части спектра. Полистирол можно также получать высокотемпературной полимеризацией (сначала при $\sim 80^\circ\text{C}$, затем при повышении температуры до 200°C) жидкого стирола без инициатора. Диэлектрические характеристики такого полимера близки к соответствующим характеристикам полиэтилена. Применяют его как высококачественный электроизоляционный материал в технике высоких и сверхвысоких частот (каркасы катушек, панели электронных ламп, изоляция высокочастотных кабелей и т. д.). Хрупкость полистирола можно устранить вытяжкой в горячем состоянии сразу после получения. Гибкий полистирол с повышенными диэлектрическими свойствами, выпускаемый в виде пленки и нити, называется *стирофлексом*.

Полистирол применяют для остекления зданий, изготовления декоративных стекол и цветных плиток для облицовки стен. Пенообразный полистирол служит для устройства стен и потолков холодильных камер, облицовки в системах кондиционирования воздуха, изоляции холодильных установок. Пористый полистирол (поропласт) применяют в строительстве в качестве звуко- и теплоизоляционного материала. Он сохраняет тепло лучше специального теплоизоляционного кирпича. Полистирол используют и в качестве полупродукта для получения некоторых ионообменных смол – ионитов.

Сополимеризацией стирола с синтетическим каучуком получен ударопрочный полистирол, из которого можно изготавливать канализационные трубы и санитарно-техническое оборудование. Из полистирола получают латексные краски, эмали для внутренней отделки стен, гидроизоляционные пленки, антикоррозионные покрытия для защиты древесины, бетонных и кирпичных поверхностей. Вспененные гранулы полистирола используют в качестве заполнителя при получении легкого бетона.

Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ – жесткий негибкий продукт полимеризации винилхлорида. Жесткость обусловлена сильным межмолекулярным взаимодействием (водородным и ориентационным), возникающим из-за наличия в цепных макромолекулах атомов электроотрицательного хлора. Поливинилхлорид (ПВХ) получают радикальной полимеризацией хлористого винила в основном эмульсионным

методом в присутствии эмульгаторов. В качестве эмульгаторов используют поливинилловый спирт, растворимые эфиры целлюлозы, желатин и полиакриловую кислоту. Средняя молекулярная масса поливинилхлорида 62–155 тыс. Достоинство поливинилхлорида – высокая стойкость к действию кислот и щелочей, что позволяет применять его в качестве химически стойкого конструкционного материала. Однако эксплуатировать его можно до ~80 °С, так как выше 120 °С начинает выделяться хлористый водород. Набухает и растворяется в хлорзамещенных углеводородах (тетрахлорэтаноле, хлорбензоле и др.), в ацетоне. Дополнительным хлорированием получают перхлорвинил, используемый в производстве синтетического волокна «хлорин».

Поливинилхлорид – полярный диэлектрик, эксплуатируемый в области низких частот. Используют его в производстве монтажных и телефонных проводов. Для придания полимеру эластичности его пластифицируют, т. е. вводят специальные добавки, чаще всего сложные эфиры и полиэфиры с низкой степенью полимеризации. Однако при этом ухудшаются электроизоляционные свойства материала.

Поливинилхлорид – один из самых распространенных полимеров, применяемых в строительстве. Из него получают линолеум, гидро- и газоизоляционные пленки и листы для облицовки резервуаров, плавательных бассейнов и других технических емкостей, моющиеся обои, вентиляционные короба и поропласты, коррозионностойкие трубы и водосточные желоба.

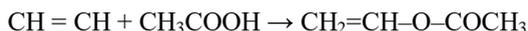
Методом экструзии (выдавливания) из поливинилхлорида можно получать различные строительные изделия: плинтусы, карнизы, поручни, дверные ручки и т. д. В строительных целях используется как пластифицированный, так и непластифицированный поливинилхлорид. Пластификаторы понижают его температуру размягчения, увеличивают морозостойкость и придают мягкость и гибкость материалу. Из такого поливинилхлорида (*пластиката*) получают пленки и линолеум. Непластифицированный поливинилхлорид (*винилпласт*) обладает высокой механической прочностью, устойчивостью к агрессивным жидкостям и электроизоляционными свойствами.

Нанося на бумажную основу поливинилхлорид, получают рельефный отделочный материал – *пеноплен*, окрашенный в различные цвета.

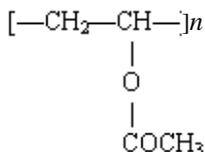
Политетрафторэтилен (фторопласт-4) $(-CF_2-CF_2-)_n$ – упругий полимер белого цвета. Эксплуатируется в широком диапазоне температур (–269...+250 °С). При 320 °С становится прозрачным и пластичным, а выше 400 °С начинает разлагаться с выделением фтора. Получают его полимеризацией газообразного тетрафторэтилена в водной эмульсионной среде при 70–80 °С и 4–10 МПа. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – лучший диэлектрик. Применяется в производстве радиочастотной аппаратуры.

Политетрафторэтилен не смачивается жидкостями, не растворяется в органических растворителях, имеет низкий коэффициент трения. По химической стойкости превосходит все металлы. Разрушают его только щелочные металлы в расплавленном состоянии. Поэтому политетрафторэтилен широко применяют в химической промышленности. Например, из него делают вентили на линиях перекачки концентрированных азотной и серной кислот.

Поливинилацетат – полимер винилацетата – эфира уксусной кислоты и неизвестного в свободном состоянии винилового спирта. *Винилацетат* – низкокипящая (73 °С) легкая жидкость, плотность 0,93 г/см³. Образуется при пропускании смеси паров уксусной кислоты и ацетилен над катализатором:



Легко полимеризуется, образуя поливинилацетат:



Поливинилацетат (ПВА) можно получить радикальной полимеризацией винилацетата одним из трех методов: в растворе, эмульсии или блоке. В зависимости от условий получения средняя молекулярная масса его составляет 10–1600 тыс. Поливинилацетат – прозрачное бесцветное вещество, которое размягчается при 30 °С, а при 120 °С обладает текучестью. Для изготовления изделий не применим. Благодаря высокой клеящей способности и растворимости в спиртах, эфирах и ароматических углеводородах используется в качестве клеев, лаков и эмалей на его основе в производстве проводов с пленочной изоляцией, бескаркасных катушек различных форм и др. Из поливинилацетата получают поливиниловый спирт.

Поливинилацетат обладает высокой адгезией ко многим материалам (металлам, стеклу, древесине), поэтому в виде дисперсии часто вводится в состав лаков и клеев, применяется для покрытия дерева, ткани, бумаги (моющиеся обои), черепицы и керамики для придания гидрофобных свойств.

Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) входит в состав полимерцементных и полимербетонных покрытий, используется для получения бесшовных влагостойких полов, является основой водоэмульсионных красок, используемых для внутренней и наружной покраски жилых помещений, больниц, школ и зданий культурно-бытового назначения (например, белая краска марки ЭВА-27А). Эти краски высыхают за 2–3 ч, дешевле масляных, обладают высокой адгезией к разным

поверхностям, их можно наносить на влажные стены или потолок. Кроме этого, при высыхании этих красок выделяются только пары воды, а штукатурка, содержащая ПВАД, отличается прочностью. Вытесняя цементный раствор и густотертую масляную краску, ПВАД может использоваться в качестве связующего для крепления к стенам керамической плитки, а также входить в состав пропиточного препарата для предотвращения гниения древесины.

Поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$. Поливинилацетат не стоек к действию кислот и щелочей. В водном растворе щелочи происходит процесс его омыления, в результате образуется коллоидный раствор поливинилового спирта (ПВС). Средняя молекулярная масса полимера 5–1000 тыс.

Поливиниловый спирт используется в фотолитографии для получения фоторезистов. Для поливинилового спирта характерны все свойства спиртов. С водой и щелочами образует вязкие растворы, из которых формируют волокна и пленки. Чтобы эти изделия не растворялись в воде, поливиниловый спирт подвергают химической обработке альдегидами в присутствии минеральных кислот, в результате чего образуются нерастворимые *поливинилацетали*. На основе поливинилацеталей получают высокоэффективные электроизоляционные эмальлаки (*винифлекс*), которые применяют в производстве эмалированных (обмоточных) проводов.

Поливинилацетали служат для производства прочных прозрачных и гибких пленок для склеивания силикатных стекол (при изготовлении трехслойного безосколочного стекла «триплекс»). Для этого используют поливинилбутираль (*бутафоль*), отличающийся высокими адгезией к стеклу и металлам, эластичностью, морозо- и светостойкостью, а также прочностью и влагостойкостью. Поливинилацетали (спиртовые растворы) являются составными частями многих клеев, например БФ-2, БФ-6 и др. В состав этих клеев входят резольные фенолформальдегидные и меламиноформальдегидные полимеры. Такие клеи, называемые конструкционными, могут прочно соединять металлы, пластмассы, дерево и силикатные материалы.

Полиметилметакрилат $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$ (*плексиглас, органическое стекло*) – продукт полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты – метилметакрилата (бесцветной жидкости, кипящей при 100,3 °С). Полиметилметакрилат (ПММА) получают радикальной полимеризацией, применяя блочный метод (средняя молекулярная масса достигает нескольких миллионов). Он заключается в том, что в жидкий мономер (метилметакрилат) добавляют пероксид бензоила (инициатор). Тщательно смешанную смесь загружают в формы, где при нагревании протекает полимеризация. Чтобы избежать образования раковин и пузырей в полимере вследствие перегрева, прибегают к ступенчатому повышению

температуры (от 50 до 120 °С). В результате образуются прозрачные пластины и блоки, обладающие способностью пропускать 73,5 % ультрафиолетового излучения (для сравнения: кварцевое стекло пропускает 100 %, зеркальное силикатное – 3 %, а обычное силикатное – 0,6 %).

Плексиглас легок, устойчив к действию кислот, щелочей, бензина, масел. Не задерживает ультрафиолетовое излучение, хорошо обрабатывается, обладает высокими диэлектрическими характеристиками. По сравнению с обычным полиметилметакрилатное стекло обладает явным преимуществом: оно более устойчиво к механическим нагрузкам, менее хрупкое и легко обрабатывается. Однако его поверхностная твердость незначительна. Этот материал можно применять для изготовления потолков со скрытым освещением, для остекления зданий и особенно теплиц. Органические стекла окрашиваются во все цвета и поэтому могут широко применяться в виде листов для декоративных ограждений и специальных плиток (долговечных и химически стойких). Полиметилметакрилат применяется в производстве моющихся обоев и в виде дисперсии для получения красок и грунтовок.

Полимеры акриловой кислоты $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ или *полиакрилаты* имеют меньшее практическое значение. На основе акриловых полимеров, полученных методом эмульсионной полимеризации, можно получать гидроизоляционные пленки. В результате совместимости этих полимеров с нитро- и ацетилцеллюлозой их вводят в состав целлюлозных лаков во увеличения адгезии, водо- и атмосферостойкости. Акриловые дисперсии придают бетону водонепроницаемость. Их используют в качестве грунтовок при внутренней окраске стен, для изготовления водоэмульсионных красок, а также для пропитки пористых строительных материалов.

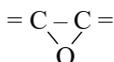
Полиуретаны $[-\text{CONH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{O}-]_n$ синтезируют методом поликонденсации ди- или полиизоцианатов с многоатомными спиртами (образуются линейные полимеры со средней молекулярной массой 10–40 тыс.):



Эти полимеры применяют в производстве антикоррозионных лаков, клеев, замазок и мастик, обладающих высокой адгезией к различным материалам. Они служат для заполнения швов химически стойких футеровок, для приклеивания поливинилхлоридного пластика к бетону и металлу. В последнем случае для повышения адгезии полиуретановых клеев используют в качестве растворителя тетрагидрофуран. В лакокрасочной промышленности полиуретан используется как пленкообразующее вещество. Полиуретановые полимеры обладают прекрасной газо- и атмосферостойкостью. Газонаполненные полиуретаны (пенуретаны) находят применение в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов.

Так, изоляционные плиты из твердой полиуретановой пены толщиной в 7 см по изоляционным свойствам эквивалентны кирпичной стене толщиной в три кирпича, а по весу в 9 раз легче ее. Этот материал обычно используется в сочетании с металлическими конструкциями. Некоторые полиуретаны способны склеивать резину с металлом, а также образовывать каучукоподобные материалы.

Эпоксидные полимеры – полимерные соединения, содержащие эпоксигруппу:



Их часто называют смолами. Однако такое название в применении к данным высокомолекулярным соединениям неверно. Смолы – это природные вещества, выделяемые растениями при нормальном физиологическом обмене, а также при их повреждении (шеллак, канифоль, янтарь и др.).

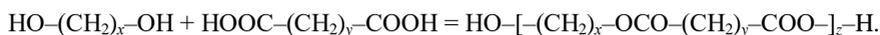
Наиболее распространенные эпоксидные полимеры получают поликонденсацией эпихлоргидрина глицерина с 4,4'-диоксидифенилпропаном (*дианом*) в щелочной среде.

Эпоксидные полимеры представляют вязкие жидкости или твердые хрупкие вещества (средняя молекулярная масса 350–3500) от светло-желтого до коричневого цвета. Наличие в полимерах эпокси- и гидроксильных групп позволяет проводить отверждение разными веществами, способными реагировать с этими группами. К таким отвердителям относятся полиамины (полиэтиленполиамин – ПЭПА, диэтилентриамин – ДЭТА и др.), полиамиды, полисульфиды, алифатические кислоты, ангидриды кислот. Под их действием эпоксидные полимеры переходят в нерастворимые соединения, имеющие трехмерную структуру. В промышленном строительстве при нанесении антикоррозионных покрытий используют эпоксидные полимеры, которые отверждают аминами. Незначительная усадка эпоксидных полимеров при этом объясняется присоединением амина по месту разрыва эпоксидного кольца без выделения других побочных продуктов.

Наибольшее распространение получили эпоксидные полимеры: ЭД-24, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-15, ЭД-14. Материалы на основе эпоксидных полимеров обладают высокой адгезией к бетонам и растворам, металлам и пластическим массам. Эпоксидные полимеры характеризуются значительной атмосферо- и водостойкостью, а также высокой инертностью ко многим химическим и агрессивным соединениям. Обладают высокими электроизоляционными свойствами. На их основе готовят связующие для производства пластических масс, клеи и клеевые композиции (с добавлением пластификаторов), эмали и шпаклевки, лакокрасочные материалы,

химические мастики, замазки и бетоны. Эпоксидные полимеры легко совмещаются с другими полимерами. Так, модификация эпоксидных полимеров фенолоформальдегидными, фурановыми, кремнийорганическими и другими полимерами приводит к созданию новых, с заранее заданными свойствами антикоррозионных материалов, которые по стоимости значительно ниже эпоксидных полимеров. Совмещение эпоксидных полимеров с дегтевыми материалами позволяет получать прочные и недорогие связующие для полимербетонов и мастик. Для гидроизоляции железобетонных сооружений и антикоррозионной защиты металлических конструкций применяют фураноэпоксидную композицию. Разработаны и негорючие или самозатухающие покрытия на основе фосфорорганических эпоксидных полимеров. Эпоксидные полимеры используются и для приготовления полимеррастворов и полимербетонов, которые с успехом применяются в антикоррозионной технике.

Полиэфирные полимеры получают поликонденсацией гликолей или многоатомных спиртов с двухосновными кислотами или их ангидридами:



В строительстве широко применяются полиэфирные полимеры на основе фталевого ангидрида и глицерина – *глифталевые полимеры* (алкидные полимеры). Глифталевые полимеры используются при изготовлении лаков, эмалей, клеев, грунтовок и мастик, а также для производства алкидного линолеума и замазок для футеровок.

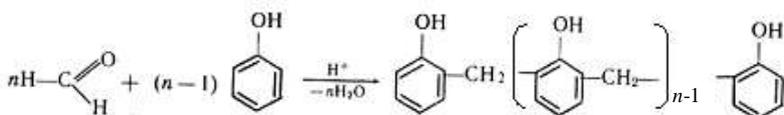
При поликонденсации многоатомных спиртов с непердельными многоосновными кислотами образуются *эфиромалеинатные полимеры*, идущие на изготовление стеклопластика и санитарно-технических изделий. При получении стеклопластиков часто используют и *эфиракрилатные полимеры*, образуемые при поликонденсации этиленгликоля с метакриловой кислотой.

Материалы, полученные на основе полиэфирных полимеров, могут быть окрашены минеральными или органическими пигментами и красителями (фталоцианиновыми или антрахиноновыми).

Некоторые полиэфирные полимеры склеивают стеклопластики с асбестоцементными и древесноволокнистыми плитами, сотопластами, а также друг с другом. Они используются при изготовлении некоторых шпаклевочных масс, применяемых для гидро- и пароизоляции бетона и наливных полов, приобретающих после отверждения высокую ударную прочность и стойкость к истиранию, действию воды и агрессивных сред. При добавлении паст некоторых органических красителей в диоктилфталате можно получать окрашенные монолитные полы. Иногда при изготовлении наливных полов используют полиэфирно-кумароновые мастичные составы с минеральными наполнителями. Сочетание полиэфирных эластичных

полимеров с хрупкими кумароновыми полимерами позволяет создавать покрытие полов с высокими эксплуатационными свойствами. Стеклоткань или стеклянное волокно, пропитанное растворами полиэфиров в стироле, превращается в стеклопласты, не уступающие по прочности, стали, но со значительно меньшей плотностью. Из такого материала можно получать разные санитарно-технические изделия повышенной прочности (ванны, трубы и т. д.).

Фенолоальдегидные полимеры (полиметиленоксифенилены) синтезируются при поликонденсации фенолов (фенол, крезол, резорцин) с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол и др.). Наибольшее практическое значение имеют фенолоформальдегидные полимеры, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом. Формальдегиды и фенол в щелочной среде образуют *метил-производные*, которые затем вступают в реакцию поликонденсации с реакционноспособными атомами водорода молекулы фенола или с другой молекулой фенолоспирта с образованием линейного полимера. Эти термопластичные полимеры (плавкие и растворимые), образующиеся в кислой среде при соотношении фенола и формальдегида 7:6, называются *новолачными*. Их образование можно выразить следующей схемой:



Термореактивные полимеры, образующиеся в щелочной среде при поликонденсации фенола с избытком формальдегида, имеют разветвленный характер и называются *резолами*. Резолы – нестабильные продукты, переходящие при нагревании через промежуточную стадию – *резитол* (эластичное, резинообразное соединение, способное набухать в органических растворителях или размягчаться при нагревании) в конечное неплавкое и нерастворимое состояние – *резит*, имеющий пространственное строение.

При хранении или нагревании возможен переход резолов в резиты с соответствующим изменением свойств полимера. Резольное и новолачное состояния взаимобратимы. Так, при обработке резолов избытком фенола они переходят в новолачное состояние, т. е. становятся термопластичными. Если же новолачный полимер обработать избытком формальдегида и заменить кислый катализатор на щелочной, то из новолака можно получить резол или даже резит. Обычно новолачные полимеры отверждаются нагреванием с уротропином.

Фенолоформальдегидные полимеры широко применяются в строительстве. Их используют для производства клеев, спиртовых лаков,

эмалей, красок и политуры, твердых древесноволокнистых и древесностружечных плит, для изготовления сотовых и стеклотекстолита, а также крупногабаритных панелей и плит для стен и перекрытий зданий, сборных конструкций складов, гаражей и т. д. В зависимости от типа наполнителя материалы, получаемые из фенолоформальдегидных полимеров, известны в технике под названием *фаолит* (на основе асбеста), *стекловолокнит* (на основе стеклянного волокна), *арзамит* (на основе графита), *гетинакс* (на основе бумаги), *текстолит* (на основе тканых и нетканых волокнистых полотен).

Мочевиноформальдегидные (карбамидные) и меламиноформальдегидные полимеры. Реакция образования мочевиноформальдегидных полимеров протекает по схеме, аналогичной образованию фенолоформальдегидных полимеров. При взаимодействии мочевины с формальдегидом вначале образуются ее моно- или диметилпроизводные:



которые в кислой среде, отщепляя воду, образуют легко полимеризующиеся метиленмочевины, представляющие собой аморфные неплавкие и труднорастворимые порошки. При полимеризации метиленмочевины могут образовываться как линейные, так и пространственные полимеры.

Изделия из мочевиноформальдегидных полимеров бесцветны или имеют светлую окраску, что важно для изготовления отделочных стройматериалов. Карбамидные полимеры обладают высокой светостойкостью, твердостью и значительно дешевле фенолоформальдегидных.

Эти полимеры применяют для получения лаков, клеев, пористых материалов и слоистых пластиков с использованием ткани, бумаги и стеклоткани, в качестве связующего для цемента и мраморной крошки. На их основе можно изготавливать облицовочные и древесностружечные плиты, искусственный мрамор, термостойкие пенопласты (*минора*), применяющиеся в качестве теплоизоляционных материалов. Из модифицированных карбамидных полимеров можно приготовить изоляционные лаки для покрытия металлов, стекол, паркетных полов и недорогие клеи для склеивания древесины (фанеры) и пористых материалов.

Наряду с мочевиноформальдегидными полимерами в промышленности стройматериалов широкое применение нашли меламиноформальдегидные полимеры, которые являются продуктом поликонденсации меламина и формальдегида, взятых в соотношении 1:3. Вначале образуются метилольные производные меламина, которые в результате последующей поликонденсации с избытком меламина в кислой среде образуют сначала растворимый, а затем нерастворимый пространственный полимер.

Для отверждения меламиноформальдегидных полимеров используют хлорид или сульфат аммония, щавелевую кислоту.

Смесь меламинаформальдегидных и фенолоформальдегидных полимеров в сочетании с древесным шпоном, целлюлозой, тканью или бумагой применяют для производства пресс-материалов, декоративных бумажно-слоистых пластиков и облицовочных плит. Модифицированные меламинаформальдегидные полимеры используются в качестве лаков холодной и горячей сушки, обладающих высокой водо- и атмосферостойкостью. При модифицировании касторовым маслом данные полимеры сохраняют хорошую механическую прочность даже при высокой температуре. Хорошая совместимость меламинаформальдегидных полимеров с нитратами целлюлозы позволяет применять их для получения нитролаков, которые используются для покрытий на мебели и изделий из древесины. Меламинаформальдегидные полимеры широко применяются для получения водостойкой бумаги.

Кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны).

Полиорганосилоксаны – один из видов кремнийорганических полимеров. Получают поликонденсацией органических производных ортокремниевой кислоты, у которой одна или две гидроксильные группы замещены на алкильные или арильные группы. Так как основная цепь этих полимеров построена из атомов кремния и кислорода, они обладают удивительными свойствами, сочетая эластичность органических полимеров с твердостью и теплостойкостью неорганических веществ.

Кремнийорганические полимеры применяют при создании лаков и клеев, эмалей, обладающих жаростойкими и атмосферостойкими свойствами, а также при изготовлении стеклотекстолита, пенопласта и других материалов, применяющихся в строительстве. Однако в основном их используют как соединения, обладающие прекрасными гидрофобными свойствами, при добавлении которых в бетоны достигается высокая водостойкость последних.

Фурановые полимеры. Полимеры, содержащие в своей структуре фурановые циклы, называются *фурановыми*. Получают их полимеризацией соответствующих фурановых соединений. Среди многочисленных фурановых полимеров особое значение имеют полимеры на основе фурфурола и различных фенолов, альдегидов и кетонов, а также фурилового спирта.

Наиболее важной группой фурановых полимеров, нашедших промышленное применение, являются фурфуролацетоновые полимеры. Для их получения используют мономер ФА – продукт конденсации эквимольных количеств фурфурола и ацетона в щелочной среде. Мономер ФА имеет следующий состав (в %): монофурфурилиденацетон – 65–70, дифурфурилиденацетон – 20–25, олигомеры – 2–5, вода – 0,5–1,5, фурфурол – до 1,3, ацетон – до 1. Мономер ФА в присутствии кислых катализаторов (в основном бензолсульфокислоты) превращается в фурфуролацетоновые

полимеры, имеющие сложное строение. При различных соотношениях фурфурола и ацетона получены другие мономеры (ФАМ, 2ФА, 4ФА и др.).

Фурфурацетоновые полимеры находят разнообразное применение в строительстве. Так, одним из наиболее распространенных материалов на основе ФА является бесцементный бетон – *полимербетон*. Разработаны пресс-материалы с наполнителями: со стекловолокном (ФАС), асбестом (ФАА), графитом (ФАГ). На основе фурфурацетонowego полимера получены различные полимерные замазки (мастики), обладающие высокой механической прочностью и коррозионной стойкостью. Например, замазки «*фаизол*» и «*ферганит*» используют для защиты бетонных строительных конструкций в химических цехах, футеровки химических аппаратов и т. п. Широкое применение в качестве связующего нашли продукты совмещения мономера ФА с эпоксидными полимерами – фураноэпоксидные полимеры (ФАЭД). Они используются в качестве антикоррозионных лаковых покрытий, а также для получения водо-, термо- и химически стойких клеев и композиций. В строительстве применяются также мочевинофурфуrolьные и аминифурфуrolьные полимеры, а также полимеры на основе фурилового спирта – фуриловые полимеры.

Мочевиноформальдегидфурфуrolьные полимеры (МФФ), обладающие высокой водостойкостью, механической прочностью и эластичностью, используются для склеивания древесины и в качестве связующего при изготовлении древесностружечных плит.

Кумароно-инденные полимеры представляют собой смесь продуктов полимеризации кумарона и индена в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , $AlCl_3$ и др.). Кумароно-инденные полимеры применяют для производства асбестосмоляных плиток для настила полов, цветного асфальтобетона и латексов для водонепроницаемых покрытий. Эти полимеры могут быть использованы и в качестве связующего или клеящего вещества при изготовлении линолеума и масляных красок или лаков.

Альтины – новые клеящие и кроющие строительные полимерные материалы на основе продуктов сланцехимии. Альтины – смесь олигомера и мономера. Они получают из фурфурола, водорастворимых фенолов (75 % двухатомных, 10 % одноатомных и остальные – высшие), а также тиокола в качестве пластификатора, взятых в соотношении 1:1:1. При добавлении отвердителя (полиэтиленполиамин) происходит процесс поликонденсации с образованием трехмерной структуры (отверждение может происходить в широком температурном интервале – от -20 до $+40$ °C).

Физико-химические свойства альтинов позволяют их применять для покрытий и склеивания бетона, кирпича, керамики, искусственного и естественного мрамора, дерева, картона, металла и других материалов. Они широко распространены в гражданском, промышленном, транспортном, специальном и гидротехническом строительстве. Альтины незаменимы при

ремонте кирпичных, бетонных и газобетонных изделий, приклеивания облицовочной керамической плитки, мрамора, металла к бетону, для антикоррозионной защиты арматуры и покрытия фундаментов. Используются в качестве строительных и ремонтных материалов при создании дорожных и аэродромных покрытий, для закрепления грунтов и в качестве связующих для строительных растворов и полимербетонов. Альтины могут применяться в жидком состоянии и в виде мастик с различными наполнителями. В зависимости от марки альтина и режима формирования материала его прочность на сжатие может достигать 65–78,5 МПа (650–785 кг/см²).

Синтетические каучуки (эластомеры) – мягкие массы желтовато-серого цвета, обладающие эластичностью в широком интервале температур. Со временем это важнейшее свойство утрачивается, каучук становится твердым и хрупким. Такой процесс называется старением и связан с окислением каучука, которое заключается в присоединении кислорода к макромолекулам полимера по месту двойных связей.

Разнообразие синтетических каучуков, отличающихся друг от друга рядом физико-химических свойств, обусловлено широким выбором исходных мономеров и возможностью их сочетания друг с другом. Каучуки получают полимеризацией диеновых углеводородов, а также сополимеризацией их со стиролом, акрилонитрилом и другими мономерами.

Наиболее приближаются к натуральному каучуку по прочности, морозостойкости (до –65 °С) и другим показателям стереорегулярные полиизопреновый и полидивиниловый каучуки. Их получают полимеризацией изопрена $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ и дивинила (бутадиена) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в растворе с применением сложных катализаторов, компонентами которых являются TiCl_4 , CoCl_2 , триизобутилалюминий и др. Растворителями мономера служат толуол, изопентан и др. В конце процесса из раствора отгоняется растворитель, а полученный в виде крошки каучук сушится горячим воздухом и формуется. Упомянутые каучуки являются каучуками общего назначения. К этой же группе относится и дивинилстирольный каучук. Он получается эмульсионной сополимеризацией дивинила и стирола, взятых в определенных соотношениях. Например, для получения каучука СКС-30 это отношение составляет 70:30. Дисперсионная среда – вода. Чтобы эмульсия не расслаивалась, в нее вводят стабилизирующие добавки – эмульгаторы (мыла). Инициатор – персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Реакция протекает в микрокаплях мономера – мицеллах. Конечный продукт реакции представляет собой так называемый латекс – коллоидную суспензию полимера в водной среде. Непрореагировавшие остатки мономера удаляют из латекса, обрабатывая его паром под вакуумом. Это способствует улучшению свойств каучука, так как задерживает его старение. Латекс

коагулируют прибавлением электролитов. Частицы укрупняются, и полимер выпадает в виде крошки. Его отмывают от следов электролита и эмульгатора, ухудшающих электроизоляционные свойства каучука, одновременно формируют и сушат.

Дивинилстирольный каучук уступает рассмотренным каучукам по ряду показателей: он обладает меньшей эластичностью, клейкостью, морозостойкостью (до -50 °С) и прочностью. Эластичность и морозостойкость ухудшаются с увеличением числа звеньев стирола в каучуке. Это же обстоятельство делает дивинилстирольный каучук более стойким к старению по сравнению с натуральным, так как уменьшается его неопределенность.

Синтетический каучук, как и натуральный, идет на изготовление резины и твердого электроизоляционного материала – *эбонита*. Важнейший момент в процессе переработки каучука в резину и эбонит – вулканизация. Горячая вулканизация заключается в нагревании каучука с серой или ее соединениями. При этом линейные макромолекулы сшиваются атомами серы по месту двойных связей и образуется пространственная трехмерная структура.

Вулканизованный каучук, в отличие от невулканизованного, более устойчив к действию растворителей (набухает в них, но не растворяется), менее подвержен старению, более эластичен.

Каучуками специального назначения являются дивинилнитрильный и полихлоропреновый. Первый представляет собой продукт сополимеризации дивинила и нитрилоакрила: $\dots-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\dots$

С увеличением числа полярных групп CN связано уменьшение растворимости сополимера в углеводородах. То же самое относится и к полихлоропреновому каучуку – *наириту* ($-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) $_n$.

На основе обоих каучуков получают специальные сорта масло- и бензостойкой резины. Хлоропреновый каучук, содержащий большое количество хлора (до 40 %), обладает и другим ценным свойством – негорюч. Негорючесть и высокая стойкость к озону делают его незаменимым при изготовлении защитной изоляции проводов системы зажигания (тракторных, автомобильных и других двигателей).

Резину применяют для изоляции, защитных оболочек кабелей и проводов, концевых и соединительных резиновых муфт. В разных случаях подбирают наиболее пригодную резину для тех условий, в которых она эксплуатируется. Для изолирования проводов и кабелей часто применяют термостойкую *тиурамовую резину*. Она увеличивает срок службы изоляции и дает существенную экономию олова, так как при применении тиурамовой резины лужение токоведущих жил необязательно. Объясняется это тем, что в тиурамовой резине после вулканизации практически не остается свободной

серы, которая из-за большого сродства к меди разрушающе действует на медные провода (даже при обыкновенной температуре образует Cu_2S).

Полисульфидные каучуки. Хлористый этилен и другие дихлорпроизводные алкенов вступают в реакцию поликонденсации с полисульфидами щелочных металлов, образуя полиалкилендисульфиды $[-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-]_n$ – гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие серу. Такие соединения называются *полисульфидными каучуками* или *тиоколами*. После вулканизации тиоколы образуют эластичные резины, обладающие высокой влаго- и газонепроницаемостью, химической устойчивостью. Они характеризуются стойкостью к маслам, бензинам, окислителям и т. д.

Тиоколы применяются в качестве пластификаторов при производстве клеящих и кроющих строительных полимерных материалов – альтинов. Тиоколы используют в качестве покрытий при сооружении бетонных резервуаров для нефти, защитных покрытий при возведении подводных металлических сооружений, для изготовления масло- и бензостойких рукавов и т. д. На основе жидких тиоколов получают пасты для герметизации разных емкостей, швов и стыков. Такие герметики противостоят тепловому старению (при 50–70 °С). Применяются для герметизации швов наружных стеновых панелей зданий и других крупнообъемных строительных сооружений, оконных проемов, трещин и неплотностей бетонных и железобетонных конструкций и сооружений. Тиоколы используются для получения клеев, покрытий, красок воздушной сушки, шпаклевки, для пропитки кожи и дерева.

5.8 Строительные изделия и материалы на основе полимеров

Полимерцементы – искусственно приготовленные материалы, для которых в качестве вяжущего служит цемент или гипс с добавлением полимеров или водных суспензий натуральных или синтетических латексов. В качестве полимерного связующего чаще всего используются поливинилацетатная дисперсия, водорастворимые эпоксидные, полиэфирные, фенолоформальдегидные, фурановые или карбамидные полимеры, эфиры целлюлозы и др. Добавление полимеров к минеральным вяжущим повышает их физические и физико-химические свойства. Так, вяжущие, затворенные суспензией латекса (латекс-цементы), обладают свойствами как цементов, так и полимеров. Эти свойства зависят от выбора полимерных добавок и их количеств.

Полимерцементы применяют в основном для отделочных работ, приклеивания керамической плитки, выравнивания бетонных поверхностей, заделки различных стыков, для внутренней и внешней отделки зданий и других целей.

Полимербетоны – это строительные материалы, которые обычно готовят из минеральных заполнителей (песок, щебень и др.) и полимерных вяжущих.

Для получения полимербетонов используют главным образом терморезактивные полимеры. Разработаны полимербетоны на основе эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных, фурановых, фенолоформальдегидных, карбамидных, поливинилацетатных и термопластичных кумароно-инденовых полимеров. Однако наиболее дешевыми и наименее дефицитными являются фурановые (фурфууролацетоновые) полимеры. Фурановый полимербетон на основе мономера ФА химически стоек и термостоек. Особенно он устойчив к истиранию – это качество характерно для бетонов на основе эпоксидных и фурановых полимеров. Эпоксидные полимербетоны обладают высокой адгезией к большинству сухих строительных материалов.

Полимербетоны выгодно отличаются по своим свойствам от обычных бетонов высокой химической стойкостью, повышенной прочностью, износо- и морозостойкостью. Это связано с тем, что полимербетон не содержит цемента, химическая природа его основы инертна, поэтому полимербетоны применяют для монолитных бесшовных полов, отделочных и защитных покрытий, ремонта бетонных элементов. Из полимербетонов изготавливают элементы наружной облицовки гидротехнических сооружений, рассчитанных на особо тяжелые эксплуатационные условия. Использование крупнопористого полимербетона на особо легких заполнителях для теплоизоляции позволяет уменьшить теплопроводность и объемную массу бетонов.

Новым направлением в создании высокопрочных и коррозионностойких материалов являются бетонополимеры. Их получают пропиткой капиллярно-пористых материалов мономерами (стирол, метилметакрилат), содержащими инициатор полимеризации, с последующей термодинамической полимеризацией. Это повышает прочность, морозостойкость, коррозионную стойкость тяжелого цементного бетона.

Газонаполненные (вспененные) пластмассы можно получать практически из всех известных полимеров. Особенно распространены газонаполненные материалы на основе полистирола, поливинилхлорида, феноло- и мочевиноформальдегидных и эпоксидных полимеров.

От монолитных пластмасс газонаполненные пластмассы отличаются легкостью и высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Газонаполненные пластмассы делят на *пенопласты* (материалы с закрытыми, не сообщающимися друг с другом ячейками) и *поропласты* (материалы с сообщающимися между собой ячейками). Ячеистая или пористая структура создается при помощи газо- или пенообразующих веществ (порофоров, ПАВ, фреонов, ССЦ). Вспененные пластмассы получают в виде блоков или формованных деталей.

Строительство – одно из наиболее емких областей применения газонаполненных пластмасс. Это связано с тем, что эти материалы наиболее полно отвечают современным запросам строительной индустрии, связанным с уменьшением веса зданий и сооружений, изготовлением строительных конструкций с заданными техническими характеристиками. Для теплоизоляции стен, кровли и чердаков чаще всего применяют мочевиноформальдегидные пены. *Минора* – вспененная мочевиноформальдегидная пластмасса – самый распространенный и дешевый пеноматериал. Вспененный поливинилхлорид, получаемый в виде блоков и тонких слоев на различных подложках (линолеум, ткань и др.), используется для тепло- и звукоизоляции и в качестве легкого заполнителя армированных конструкций. Широкое распространение нашел *пенополистирол*. Полимерная пена идет на предохранение грунта от промерзания при строительстве в зимний период.

Стеклопластики – эти конструкционные материалы состоят из связующего (полиэфирные, эпоксидные, фенолоформальдегидные и другие полимеры) и заполнителя (стеклянные волокна, стеклоткани или стеклонити). Прочность стеклопластика зависит от характера применяемого полимера и от массового соотношения взятых компонентов. Наиболее высокой прочностью обладает стеклопластик с содержанием 65–70 % кварцевого или бесщелочного стекловолокна.

Широкое распространение в строительстве получил стеклопластик типа СВМ (стекловолокнистый анизотропный материал), при изготовлении которого используют стеклошпон с параллельно расположенными стеклянными волокнами. В результате такой ориентации волокон стеклопластик имеет очень высокую механическую прочность.

Стеклопластики – удивительные материалы, которых не знает природа. Они позволяют создавать сооружения самой неожиданной и причудливой формы. Стеклопластики часто применяют как декоративные материалы и в производстве крупногабаритных панелей, плит для стен, перекрытий, зонтичных конструкций и объемных санитарно-технических блоков. Из него могут быть изготовлены легкие сборные конструкции для гаражей, мастерских и складских помещений. Волнистые или плоские полупрозрачные листы из стеклопластика (они пропускают до 80 % светового излучения) применяют для кровли и перегородок. Из стеклопластика формуют балки и уголки различного профиля, арматуру для напряженного бетона и плоские листы с декоративной отделкой для перегородок. Этот материал идет на изготовление разных строительных предметов, гидроизоляционных материалов и санитарно-технического оборудования. Таким образом, стеклопластики обещают серьезно потеснить традиционные строительные материалы – дерево, камень, сталь и бетон.

Полимерные пленочные материалы заняли прочное место в строительстве. Они изготавливаются из полимеров с добавлением пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов и красителей. Выполняют роль гидроизоляционных, кровельных и антикоррозионных материалов.

Наибольшее распространение в строительстве получила полиэтиленовая пленка, изготовленная из полиэтилена низкого давления. Такая пленка применяется при производстве гидро- и пароизоляционных работ, например, при изоляции фундаментов от грунтовых вод. Полиэтиленовая пленка обладает высокой гнилостойкостью и не разрушается бактериями, поэтому идет на остекление теплиц и временное остекление строящихся зданий, для покрытия строительных лесов и строящихся небольших объектов в непогоду. Недостаток этой пленки – быстрое старение, особенно под действием света.

С теми же целями в строительстве применяется и полипропиленовая пленка. Особенно часто ее используют для гидроизоляции фундаментов, подземных объектов, земляных плотин и туннелей. Иногда этой пленкой покрывают всю строительную площадку для защиты от атмосферных воздействий, а также от пыли при сносе старых построек. Роль этой пленки возросла особенно в последнее время, когда в строительстве открылась новая эра – эра воздушной архитектуры, в которой главенствующую роль начинают играть безопорные сооружения. В таких сооружениях несущим элементом конструкции является воздух.

Клеи, мастики и герметики готовят на основе полимеров и применяют в строительстве для склеивания литых, слоистых и волокнистых материалов, элементов различных изделий и конструкций из древесины, металла и бетона. Широко применяются перхлорвиниловые клеи и поливинилацетатная дисперсия (для приклеивания декоративно-обшивочных материалов), фенолоальдегидные клеи (для производства древесностружечных плит), фенолокаучуковые клеи (для соединения стекловолокнистых материалов с металлом), полиуретановые и эпоксидные клеи (для склеивания неорганических материалов друг с другом и металлами), мочевино- и фенолоформальдегидные клеи (для склеивания фанерных плит и строительных конструкций из древесины, металлов, пластмасс, стекла, керамики и т. д.). Из клеящих мастик следует отметить битумные, битумно-резиновые, кумаронокаучуковые, коллоксилиновые, казеиноцементные и др.

Для герметизации стыков крупнопанельных зданий и других целей в качестве *герметиков* используют специальные пленки и прокладки, изготовленные из полиизобутилена, полиэтилена в смеси с парафином и наполнителями, битумно-резиновые и бутилкаучуковые композиции. Применяют также тиоколовые пленки и мастики для герметизации

строительных конструкций, а также стыков между стеклом и металлом. Иногда для этих целей используют *этиноль* (дивинилацетиленовый лак) – самополимеризующийся продукт, получаемый в качестве побочного продукта при синтезе каучука.

Герметиками могут служить мастики на основе битума, дегтя, асфальта, казеина, канифоли, резины, полиэтилена, латексов, эпоксидных, кремнийорганических, кумароновых, фенолоформальдегидных и фурановых полимеров. В качестве трещиностойких эластичных покрытий по бетону применяются покрытия на основе сульфохлорированного полиэтилена, тиокола и сульфированного каучука.

5.9 Применение полимерных материалов в автомобилестроении

С помощью полимерных материалов изготавливают кузова и кабины автомобилей и их отдельные крупногабаритные детали, разнообразные малогабаритные детали конструкционного и декоративного назначения, теплоизоляционные и звукоизоляционные детали и др. Благодаря применению полимеров в автомобилестроении:

- улучшается внешний вид автомобиля;
- уменьшается его масса;
- снижается шум при езде;
- совершенствуется конструктивное оформление деталей;
- увеличивается срок службы деталей;
- уменьшается трудоемкость изготовления.

На рисунке 5.7 представлена схема распределения полимерных материалов, используемых в автомобилестроении.

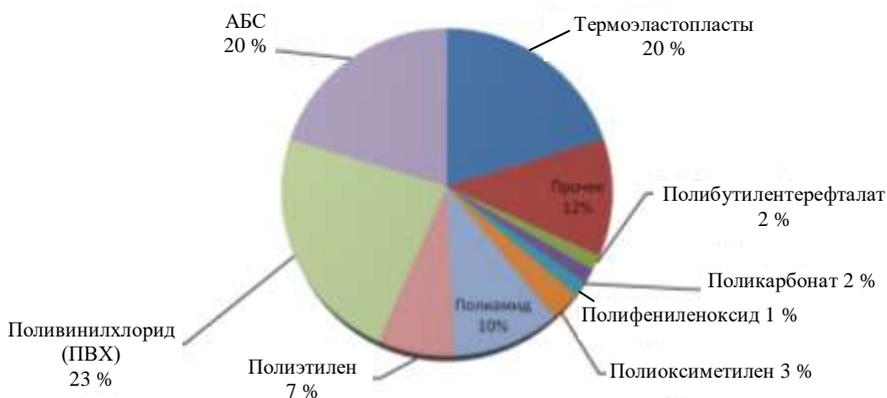


Рисунок 5.7 – Структура применения полимеров в автомобилестроении

Замена металлов полимерными материалами при изготовлении деталей сложной конфигурации дает значительный технико-экономический эффект, вследствие применения технологических приемов и специального оборудования с минимальными отходами перерабатываемого материала. Особенно большую перспективу имеет применение полимерных материалов для изготовления кабин, кузовов и их крупногабаритных деталей, так как на долю кузова приходится около половины массы автомобиля и ~40 % стоимости. Кузова из коррозионностойких полимерных материалов более надежны и долговечны в эксплуатации, чем металлические. 70 % автомобилей с металлическими кузовами не выдерживают 10-летнего срока эксплуатации (из-за коррозии металла).

При изготовлении кабин и кузовов автомобиля наиболее широкое применение находят полиэфирные стеклопластики и слоистые пластики на основе фенольных смол и тканей из растительных волокон. Так, например, на рисунке 5.8 представлены основные полимерные материалы, используемые при производстве автомобилей КАМАЗ.

Методом горячего прессования из стеклопластика изготавливался, например, кузов легкового автомобиля «Корвет» (США), который монтировался из отдельно формуемых панелей, а также капот и оперение грузового автомобиля «Форд» серии L. Стеклопластик был использован также для изготовления кабины грузового автомобиля «Фаун» (ФРГ) и кузова легкового спортивного автомобиля «ВМС» модели 1100 (Великобритания) методом контактного формования.



Рисунок 5.8 – Распределение полимерных материалов, используемых для сборки автомобилей КамАЗ

В ГДР выпускался легковой автомобиль «Трабант» с кузовом из фенотекстолита, который монтировался из панелей, получаемых прессованием. Как правило, отдельные детали кузова крепятся на металлическом каркасе. Для изготовления кузовов применяют также сополимер АБС (ударопрочная техническая термопластическая смола на основе сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом) и жесткие пенополиуретаны. Например, кузов автомобиля «Диана-6-Мексари» (Франция) состоял из 11 деталей, получаемых вакуум-формованием сополимера АБС. В ФРГ были созданы опытные образцы легкового кабриолета «УАК» (масса 65 кг) из пенополиуретана. Несмотря на отмеченные выше преимущества полимеров перед металлами, они не получили еще широкого распространения в производстве крупногабаритных деталей автомобиля, главным образом из-за недостаточной жесткости (низкого модуля Юнга) и сравнительно невысокой атмосферостойкости, например, у сополимера АБС. Наиболее широко полимерные материалы применяют в производстве деталей внутренней отделки салона автомобиля, особенно его передней части. При изготовлении декоративных деталей пластмассы окрашивают в массу или металлизуют. На наружные видовые детали металл наносят трудоемким, но позволяющим получать более износостойкие покрытия гальваническим способом, на внутренние детали – вакуумным способом. Из полимерных материалов изготавливают детали двигателя, трансмиссии, шасси. При использовании пластмасс в подшипниках скольжения уменьшается трудоемкость обслуживания автомобиля, так как подшипники с вкладышами из пластмассы и консистентной смазкой, которую закладывают во время сборки, не требуют периодической смазки при пробеге автомобиля до 80–100 тыс. км.

Примеры применения полимерных материалов в автомобилестроении, в частности для производства малогабаритных комплектующих деталей автомобиля:

- из поливинилхлорида (ПВХ) изготавливают шланги для омывателя ветрового стекла, сифоны, изоляцию электропроводов, мягкие ручки, кнопки, канты, прошвы и др.;

- для звукоизоляции, защиты днища кузова от коррозии, герметизации сварных швов внутри кузова, препятствующей проникновению воды и пыли, уплотнения желобка водослива, склеивания фильтрующих элементов масляных фильтров с верхней и нижней картонными крышками, изготовления прокладок воздушного фильтра и др. широко используют поливинилхлоридные пластизолы;

- поливинилхлоридными пленками отделяют потолок, сиденья, дверную и боковую обшивку салона;

– вследствие повышения требований к безопасности при езде, большое внимание уделяют отделке салона эластичными пенополиуретанами. При замене традиционных пружинных сидений подушками из этого пенопласта повышается боковая устойчивость сиденья, комфорт, надежность опоры и благодаря этому уменьшается утомляемость водителя при длительных поездках. Производство подушек из пенополиуретана автоматизировано;

– из полужесткого пенополиуретана изготавливают стойки ветрового стекла, щитки приборов, подлокотники, внутренние дверные панели, противосолнечный козырек и др.;

– из монолитных полиуретанов – подшипники скольжения рулевого управления, подвески, ремни привода распределительного вала, амортизатор рулевого механизма;

– сополимер АБС использовался в производстве вентиляционных решеток, картера системы охлаждения, колпаков колес, щитка приборов, дверных карманов, чехлов для сидений, перчаточного ящика автомобиля «BMW». Этот сополимер используют также для облицовки радиатора, вентиляционных отверстий, эмблем;

– некоторые зарубежные фирмы («Дженерал моторс» – США, «Фиат» – Италия, «Тайота» – Япония) устанавливают на автомобилях решетки радиаторов из сополимера АБС, хорошо окрашиваемого в массу (эти детали изготавливают также из наполненных стекловолокном полиамидов и полипропилена);

– трудоемкость их изготовления из пластмасс в 4–5 раз меньше, чем из металла. Решетки радиаторов из пластмассы, устанавливаемые на машинах США, металлизуют гальваническим способом, на европейских – окрашивают в массу; в последнем случае повышается безопасность при езде вследствие уменьшения бликов;

– полипропилен используют для изготовления вентиляционных трубопроводов, лопастей вентиляторов, педалей акселератора, а также для облицовки дверей. Из этого полимера изготавливают ручки, крючки и др.;

– полиметилметакрилат – основной полимер для изготовления деталей внутрисалонного освещения, защитных колпаков фонарей заднего света;

– пластмассы на основе ацетобутирата целлюлозы используют для облицовки рулевого колеса, изготовления кнопок управления, а также разнообразных декоративных деталей;

– из полиамидов изготавливают лопасти вентиляторов, подшипники, топливопроводы, направляющие сидений, детали дверных замков;

– из полиэтилена – топливные баки, уплотнительные прокладки, облицовку дверей, багажников;

– из поликарбонатов – крышку ступицы колеса, внутренние осветители, изоляторы и крышки, облицовку репродукторов, плафоны;

– политетрафторэтилен применяют для изготовления втулок подшипников скольжения;

- фенопласты – для электроизоляционных деталей системы зажигания и др.;
- из полиэфирного стеклопластика, помимо крупногабаритных деталей, изготавливают картер системы отопления и защитные трубы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 **Тупикин, Е. И.** Химия в строительстве : учеб. пособие для СПО / Е. И. Тупикин. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Юрайт, 2019. – 180 с.
- 2 **Глинка, Н. Л.** Общая химия. Задачи и упражнения / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – 14-е изд. – М. : Юрайт, 2019. – 236 с.
- 3 **Неверов, А. С.** Коррозия и защита материалов : учеб. пособие для вузов / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. – Минск : Выш. шк., 2007. – 222 с.
- 4 **Кудина, Е. Ф.** Химия и микробиология воды : учеб. пособие для вузов / Е. Ф. Кудина, О. А. Ермолович, Ю. М. Плескачевский ; под ред. Ю. М. Плескачевского, А. С. Неверова. – Гомель : БелГУТ, 2010. – 334 с.
- 5 **Жук, Н. П.** Курс теории коррозии и защиты металлов : учеб. пособие / Н. П. Жук. – 2-е изд. – М. : Альянс, 2006. – 472 с.
- 6 Курс общей химии : учеб. для студ. энергет. спец. вузов / Н. В. Коровин [и др.] ; под ред. Н. В. Коровина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1990. – 446 с.
- 7 **Гельфман, М. И.** Химия : учеб. для вузов / И. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – СПб. : Лань, 2000. – 472 с.
- 8 **Зуев, В. В.** Физика и химия полимеров : учеб. пособие / В. В. Зуев, М. В. Успенская, А. О. Олехнович. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
- 9 **Угай, Я. А.** Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Я. А. Угай. – 2-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2000. – 526 с. : ил.
- 10 **Гуреев, А. А.** Технология органических вяжущих материалов : учеб. пособие / А. А. Гуреев, Л. М. Гохман, Л. П. Гилязетдинов ; под ред. З. И. Сюняева. – М. : МИНГ, 1986. – 126 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	4
1.1 Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы.....	5
1.2 Гальванические элементы	12
1.3 Промышленные источники тока	19
1.4 Электролиз	22
1.5 Законы Фарадея.....	30
1.6 Коррозия металлов и сплавов.....	33
1.7 Методы защиты металлов от коррозии.....	47
2 ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ d-СЕМЕЙСТВА.....	62
2.1 Общие свойства d-металлов	62
2.2 Железо, кобальт, никель и их соединения.....	65
2.3 Хром, молибден, вольфрам и их соединения	68
2.4 Медь, серебро, золото и их соединения.....	73
2.5 Цинк, кадмий, ртуть и их соединения	79
3 ОСНОВЫ ХИМИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	84
3.1 Известь.....	84
3.2 Портландский цемент (портландцемент)	88
3.3 Гипсовые вяжущие вещества	94
4 ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	95
4.1 Особенности органических соединений. Изомерия. Классификация	95
4.2 Основы номенклатуры органических соединений	100
4.3 Природа связи в органических соединениях	102
4.4 Углеводороды	106
4.5 Производные углеводородов	109
5 ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛИМЕРЫ	115
5.1 Классификация, строение полимеров	115
5.2 Методы получения полимеров	119
5.3 Фазовые и физические состояния полимеров	120
5.4 Форма, гибкость и структура макромолекул полимеров.....	123
5.5 Надмолекулярная структура полимеров. Методы ее регулирования.....	125
5.6 Основные методы переработки полимерных материалов.....	126
5.7 Характеристики отдельных полимеров	127
5.8 Строительные изделия и материалы на основе полимеров.....	142
5.9 Применение полимерных материалов в автомобилестроении	145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	150

Учебное издание

РОДЧЕНКО Диана Александровна
КУДИНА Елена Федоровна
НЕВЕРОВ Александр Сергеевич и др.

**Общая химия с основами химии
высокомолекулярных соединений
и вяжущих веществ**

Учебно-методическое пособие

Часть II

Редактор *Я. В. Войтеховская*
Технический редактор *В. Н. Кучерова*
Корректор *Т. А. Пугач*

Подписано в печать 29.12.2020 г. Формат 60x84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 8.84. Уч.-изд. л. 8,93. Тираж 100 экз.
Зак. № 3608. Изд. № 43.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Белорусский государственный университет транспорта.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/361 от 13.06.2014.
№ 2/104 от 01.04.2014.
№ 3/1583 от 14.11.2017.
Ул. Кирова, 34, 246653, Гомель