

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Е. И. Тупикин

2-е издание



УМО СПО рекомендует

Юрайт
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

Е. И. Тупикин

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

2-е издание, исправленное и дополненное

Рекомендовано Учебно–методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 54(075.32)

ББК 24.1я723

T85

Автор:

Тупикин Евгений Иванович — профессор, кандидат химических наук, доктор педагогических наук, профессор кафедры естественнонаучных дисциплин факультета техники и современных технологий Московского технологического института.

Тупикин, Е. И.

T85 Химия в строительстве : учеб. пособие для СПО / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 180 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-04153-8

В пособии кратко рассматриваются вопросы по общей химии, разбираются учебные элементы, относящиеся к химии неорганических и органических веществ, рассматривается взаимосвязь строительства и возникновения и разрешения экологических проблем связанных с ним.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования.

УДК 54(075.32)

ББК 24.1я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-04153-8

© Тупикин Е. И., 2010

© Тупикин Е. И., 2017, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

Оглавление

| | |
|-------------------|---|
| Предисловие | 6 |
|-------------------|---|

Раздел I

ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

| | |
|--|-----------|
| Глава 1. Краткая характеристика неорганических веществ и общих проблем строительной химии | 8 |
| 1.1. Общая характеристика классов неорганических веществ | 8 |
| 1.2. Электролитическая диссоциация | 15 |
| 1.3. Электролитическая диссоциация воды. Водородный и гидроксидный показатели | 17 |
| 1.4. Гидролиз солей | 18 |
| 1.5. Дисперсные системы | 22 |
| 1.6. Особенности протекания химических реакций в средах, характерных для строительства | 29 |
| Глава 2. Свойства металлов и их применение в строительстве | 33 |
| 2.1. Общая характеристика и физические свойства металлов | 33 |
| 2.2. Химические свойства металлов и способы их получения | 34 |
| 2.3. Сплавы | 36 |
| Глава 3. Электрохимические и коррозионные процессы в строительстве | 38 |
| 3.1. Электрохимические процессы. Электродный потенциал | 38 |
| 3.2. Гальванический элемент. Электрохимический ряд напряжений | 40 |
| 3.3. Химические процессы в гальванических элементах, их значение в строительстве | 43 |
| 3.4. Химические источники тока | 45 |
| 3.5. Электролиз и строительная индустрия | 47 |
| 3.6. Коррозия металлов | 52 |
| Глава 4. Соединения магния и кальция | 63 |
| 4.1. Кальций и магний в системе химических элементов. Их оксиды и гидроксиды | 63 |
| 4.2. Соли магния и кальция | 65 |
| 4.3. Жесткость природных вод | 66 |

| | |
|--|------------|
| 4.4. Водоумягчение | 68 |
| 4.5. Методы определения жесткости воды | 71 |
| Глава 5. Соединения алюминия и железа | 73 |
| 5.1. Алюминий в системе химических элементов. Оксид и гидроксид алюминия | 73 |
| 5.2. Соли алюминия | 76 |
| 5.3. Железо в системе химических элементов. Оксиды и гидроксиды железа | 77 |
| 5.4. Соли железа | 79 |
| Глава 6. Химия кремния и его соединений | 81 |
| 6.1. Общая характеристика кремния и его физических свойств | 81 |
| 6.2. Химические свойства, получение и применение кремния | 83 |
| 6.3. Силан | 84 |
| 6.4. Диоксид кремния | 85 |
| 6.5. Гидроксиды кремния | 88 |
| 6.6. Силикаты натрия и калия. Растворимое и жидкое стекло | 89 |
| 6.7. Силикаты кальция | 91 |
| 6.8. Смешанные силикаты и стекла на их основе | 92 |
| 6.9. Ситаллы. Строительные материалы на основе стекла | 94 |
| 6.10. Соединения, содержащие кремний и алюминий, продукты их разложения. Каолин и глины | 96 |
| 6.11. Общая характеристика карборунда и фторосиликатов | 99 |
| Глава 7. Характеристика вяжущих | 101 |
| 7.1. Общие понятия и классификация вяжущих | 101 |
| 7.2. Общая характеристика и классификация воздушных вяжущих. Известковые вяжущие | 102 |
| 7.3. Общая характеристика и классификация гипсовых вяжущих. Строительный гипс | 105 |
| 7.4. Ангидритовый цемент и экстрих-гипс | 108 |
| 7.5. Общая характеристика магнезиальных вяжущих | 110 |
| 7.6. Общая характеристика и классификация гидравлических вяжущих | 111 |
| 7.7. Состав и получение портландцементов | 112 |
| 7.8. Затворение, схватывание и твердение бетонов на основе портландцементов | 116 |
| 7.9. Глиноземистый цемент | 118 |
| 7.10. Зола и шлаки | 120 |
| 7.11. Коррозия бетона и борьба с ней | 123 |

Раздел II

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

| | |
|--|------------|
| Глава 8. Низкомолекулярные органические вещества, применяемые в строительстве | 129 |
|--|------------|

| | |
|---|------------|
| 8.1. Краткая характеристика классов углеводов..... | 129 |
| 8.2. Галогенопроизводные | 133 |
| 8.3. Кислородсодержащие органические вещества | 134 |
| 8.4. Азотсодержащие органические вещества | 137 |
| Глава 9. Полимеры в строительстве | 139 |
| 9.1. Высокомолекулярные органические соединения, их классификация, физические свойства | 139 |
| 9.2. Химические, физико-химические свойства полимеров и области их применения | 144 |
| 9.3. Полиэтилен..... | 147 |
| 9.4. Полипропилен..... | 148 |
| 9.5. Полистирол | 150 |
| 9.6. Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас)..... | 151 |
| 9.7. Полихлорвинил (поливинилхлорид, ПВХ). Полифторвинил.... | 152 |
| 9.8. Каучуки. Резина..... | 154 |
| 9.9. Фенолоформальдегидные смолы | 157 |
| 9.10. Общая характеристика волокон | 159 |
| 9.11. Древесина..... | 161 |
| 9.12. Эпоксидные полимеры..... | 164 |
| 9.13. Кремнийорганические полимеры | 165 |
| 9.14. Олифы и поверхностно-активные вещества | 166 |
| 9.15. Битумы и дегти как органические вяжущие | 169 |
| 9.16. Полимерцементные материалы | 170 |
| Заключение | 174 |
| Рекомендуемая литература | 175 |
| Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам | 176 |
| Приложение | 178 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено студентам образовательных учреждений среднего профессионального образования. Оно соответствует действующему Федеральному государственному стандарту, в нем учтены рекомендации ОПОП СПО по направлению подготовки «Строительство».

Согласно этим документам химия является обязательной дисциплиной для изучения, и согласно концепции профилированного подхода она должна содержать раздел «Химия в строительстве».

Профилированное изучение дисциплины предполагает различные методы изучения материала.

1. *Диффузный метод*. Профессионально значимый материал рассматривается при изучении всех тем и разделов химии.

2. *Локальный метод*. Для изучения профессионально значимого материала выделяется специальный раздел.

3. *Комплексный метод* сочетает признаки диффузного и локального методов.

В некоторых учебных заведениях для усиления химической и технологической подготовок для некоторых специальностей выделяют время на спецкурс «Химия в строительстве».

В этом ключе разработано данное учебное пособие. В нем кратко рассматриваются вопросы по общей химии, без которых невозможно понимание химии неорганических и органических веществ, применяемых в строительстве. Далее разбираются учебные элементы, относящиеся к химии неорганических и органических веществ, находящих применение в строительстве. В пособии рассмотрена взаимосвязь строительства и возникновения и разрешения экологических проблем связанных с ним.

Строительная индустрия и ее химические основы многообразны. Так, существуют направления строительства промышленных и гражданских зданий, обеспечения водоснабжением и канализацией, технической эксплуатацией зданий и т.д. Каждое из этих направлений имеет специфические особенности и общие признаки, которые должны учитываться в содержании обучения.

В результате изучения дисциплины студент должен освоить:

трудовые действия

- владение навыками объяснения различных явлений (в том числе и химических), протекающих на производстве, в природе и быту;
- методами определения возможности протекания химических явлений в различных условиях и оценки их последствий;
- навыками экологически грамотного поведения в окружающей среде;

- методами оценки влияния химического загрязнения окружающей среды на организм человека и природные экологические процессы;

- приемами безопасного обращения с горючими и токсичными веществами, лабораторным оборудованием;

- навыками приготовления растворов заданной концентрации на производстве и в быту;

- методами критической оценки достоверности химической информации, поступающей из разных источников;

необходимые умения

- определять валентность и степень окисления химических элементов, тип химической связи в веществах, заряд иона, характер среды в водных растворах различных веществ, применяемых в строительстве, окислитель и восстановитель, принадлежность вещества к разным классам соединений;

- характеризовать химические элементы малых периодов по их положению в периодической системе Д. И. Менделеева;

- объяснять природу химической связи в веществах, применяемых в строительстве, зависимость скорости химических реакций и положения химического равновесия от различных факторов;

- проводить самостоятельный поиск химической информации с использованием различных источников (научно-популярных изданий, компьютерных баз данных, ресурсов Интернета);

- использовать компьютерные технологии для обработки и передачи химической информации и ее представления в различных формах;

- находить связь между химическими соединениями и явлениями с содержанием будущей профессиональной деятельности;

- решать расчетные задачи по химическим формулам и уравнениям;

необходимые знания

- важнейшие химические понятия и законы;

- химические элементы и их соединения;

- основные теории химии;

- вещества и материалы, применяемые в строительстве.

Настоящее переиздание вызвано необходимостью обновления данного учебного пособия, так как за время, прошедшее с выхода первого издания, изменились требования к изучению учебной дисциплины, появились новые подходы и обновились стандарты ее изучения.

ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Глава I КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПРОБЛЕМ СТРОИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

1.1. Общая характеристика классов неорганических веществ

1.1.1. Краткая характеристика простых веществ и оксидов

Повторите понятия: «вещество», «простое вещество», «металл», «типичный металл», «неметалл», «инертный газ», «сложное вещество», «оксид», «пероксид», «несолеобразующий оксид»*.

Простые вещества широко применяют в строительстве. Металлы используют для изготовления строительных конструкций и машин. Серу (неметалл) применяют для получения резины, которая необходима для изготовления строительной техники, инертные газы создают инертную атмосферу в светильниках и т. д.

В строительстве наибольшее значение имеют солеобразующие оксиды, подразделяемые на кислотные, основные и амфотерные.

Основными называют солеобразующие оксиды, которые взаимодействуют с кислотами, образуя соль и воду.

Для строительной индустрии наиболее важны оксиды кальция, магния.

Солеобразующие оксиды, реагирующие с кислотами с образованием соли и воды, называются **кислотными**.

* См.: *Тупикин Е. И.* Химия. — М.: Дрофа, 2009.

Для строительной индустрии наибольшее значение имеют различные модификации диоксида кремния.

Оксиды, способные реагировать и с щелочами, и с кислотами с образованием соли и воды, являются **амфотерными**.

Формулы наиболее важных амфотерных оксидов нужно запомнить. Оксидами, проявляющими примерно в одинаковой степени и основные, и кислотные свойства, относятся: ZnO , SnO , PbO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , MnO_2 .

Все амфотерные оксиды являются веществами немолекулярной структуры. Они нерастворимы в воде, поэтому с ней не взаимодействуют; химически инертны, но при нагревании реагируют с кислотами и концентрированными растворами щелочей. При сплавлении взаимодействуют с щелочами и кислотными оксидами. В строительстве наибольшее значение имеет оксид алюминия.

Необходимо отметить, что в строительстве большое значение имеет монооксид углерода (угарный газ) CO , являющийся продуктом неполного сгорания топлива в строительных машинах. Угарный газ — негативный загрязнитель воздуха (*почему?*)

1.1.2. Краткая характеристика гидроксидов

Гидроксиды — сложные вещества, образованные атомами трех химических элементов, два из которых кислород и водород.

Гидроксиды подразделяют на три группы.

1. Гидроксиды, способные взаимодействовать и с кислотами, и с щелочами, потому что могут частично диссоциировать и как кислоты, и как основания, называются **амфотерными гидроксидами**.

Амфотерные гидроксиды проявляют свойства как кислот (реагируют с щелочами), так и оснований (взаимодействуют с кислотами), в чем и состоит их **амфотерность**.

Они нерастворимы в воде и являются слабыми электролитами. Наиболее важными амфотерными гидроксидами являются: $Zn(OH)_2$ (как основание) $\rightleftharpoons H_2ZnO_2$ (как кислота, цинкаты); $Pb(OH)_2 \rightleftharpoons H_2PbO_2$ (плюмбиты); $Al(OH)_3 \rightleftharpoons HAlO_2$ (метаалюминаты); $Cr(OH)_3 \rightleftharpoons HCrO_2$ (метахромиты); $[Sn(OH)_4] \rightleftharpoons H_2SnO_3$ (станнаты); $[Pb(OH)_4] \rightleftharpoons H_2PbO_3$ (плюмбаты) и др. (см. приложение 2).

В строительстве их применяют при водоочистке (гидроксид алюминия), так как они — хорошие адсорбенты.

2. Кислоты — сложная группа веществ.

Кислоты — вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка, диссоциирующие на катионы водорода и анионы кислотного остатка.

Упрощенно электролитическую диссоциацию кислот можно изобразить схемой:



По способности кислот к диссоциации их подразделяют на слабые, сильные и кислоты средней силы*.

К **слабым** кислотам относят угольную, кремниевые, борную, азотистую, хлорноватистую, хлористую и некоторые другие кислоты.

К **сильным** кислотам относят азотную, соляную, хлорную, серную, селеновую, хлорноватую и др.

Кислотами средней силы являются ортофосфорная, пиррофосфорная, ортомышьяковая, сернистая и др. Они всегда многоосновны; по первой ступени диссоциации являются сильными кислотами, а по другим ступеням — слабыми.

Важной характеристикой кислоты является основность.

Кислоты классифицируют по **основности**, т. е. по числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на атомы металла.

Известны одно-, двух- и полиосновные кислоты. Наибольшая основность неорганических кислот — 6, например ортотеллуровая кислота H_6TeO_6 (см. приложение 1).

По характеру взаимодействия кислот с металлами выделяют неокислительные и окислительные кислоты.

Неокислительными называют кислоты, которые при взаимодействии с металлами образуют молекулярный водород и соль (например, соляная, разбавленная серная, все органические кислоты и др.).

Окислительными называют кислоты, которые при взаимодействии с металлами образуют соль, воду и продукты восстановления кислородсодержащего аниона.

Наиболее важными окислительными кислотами являются азотная кислота любых концентраций и концентрированные растворы серной и селеновой кислот. **Любые** кислоты, как окислительные, так и неокислительные, окисляют металлы, но продукты восстановления кислот различны.

Следует знать формулы, названия кислот и их солей: соляной HCl (соли — хлориды); бромводородной HBr (бромиды);

* См.: Тупикин Е. И. Химия. — М.: Дрофа, 2009.

иодоводородной HI (иодиды); сероводородной H_2S (сульфиды); азотной HNO_3 (нитраты); азотистой HNO_2 (нитриты); сернистой H_2SO_3 (сульфиты); серной H_2SO_4 (сульфаты); фосфорной H_3PO_4 (фосфаты); мышьяковой H_3AsO_4 (арсенаты); угольной H_2CO_3 (карбонаты); хлорной HClO_4 (перхлораты); метаиодной HIO_4 (метапериодаты); ортоиодной H_5IO_6 (ортопериодаты); орто-теллуровой H_6TeO_6 (ортотеллураты); хромовой H_2CrO_4 (хрома-ты); двухромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (дихроматы) и др.*

Химические свойства кислот многообразны. Сильные кислоты (серная, соляная, азотная и др.) очень агрессивны. Они едки и разрушают волокна и образующие их ткани. Едкое воздействие они оказывают на ткани организма человека и животных. Особенно опасной в этом отношении является серная кислота, поэтому при работе с кислотами необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Кислоты играют большую роль в строительстве. Кремниевые кислоты обеспечивают прочность цементного камня; серная и соляная кислоты применяются при травлении металлов и др.

3. **Основания** — это типичные гидроксиды, которые состоят из металла и гидроксогрупп и способны диссоциировать на катионы металла и гидроксид-ионы OH^- .

Основания характеризуются **кислотностью** — числом групп OH , связанных с одним атомом металла.

По кислотности основания подразделяют на *одно-* (KOH), *двух-* (Ca(OH)_2) и *трехкислотные* (Mn(OH)_3). Например, KOH — однокислотное основание, Ca(OH)_2 — двухкислотное.

По степени электролитической диссоциации основания подразделяют на щелочи и слабые электролиты.

Щелочи — это основания, диссоциирующие в водных растворах на 100%. Щелочами являются гидроксиды лития, натрия, калия, рубидия, франция, кальция, стронция, бария и радия.

Гидроксид аммония и нерастворимые основания являются слабыми электролитами.

Основания, особенно щелочи, — химически активны. Щелочи — едки, т. е. разъедают одежду, вызывают разрушение тканей тела человека и животных. Это требует соблюдения осторожности при работе с ними.

* В формулах кислот подчеркнуты кислотные остатки, соответствующие средним солям.

Основания широко применяются в строительстве. Гидроксиды кальция и магния являются основой известковых и магнезиальных вяжущих, гидроксид кальция играет большую роль в побывой жидкости бетонов и др.

1.1.3. Краткая характеристика солей

Соли — сложная, многообразная группа химических соединений. По происхождению их подразделяют на органические и неорганические вещества.

Соли — сложные вещества, состоящие из металла и кислотного остатка, способные при диссоциации образовывать катионы металла, анионы кислотного остатка, а иногда и другие ионы (NH_4^+ , H^+ , OH^- и т. д.).

По составу соли подразделяют на средние, кислые, основные, собственно комплексные и др.

Средние соли диссоциируют только на катионы металла и анионы кислотного остатка. К ним относят: карбонат кальция CaCO_3 , перманганат калия KMnO_4 и др. Средние соли широко применяются в строительстве, например соли кальция, магния, алюминия, кремния и др.

Кислые соли — это продукты неполного замещения или обмена атомов водорода на атомы металла в молекулах многоосновных кислот, состоящие из гидрогенизированного аниона и катиона. В водных растворах они диссоциируют на ионы металла и **гидрогенизированные** анионы, т. е. ионы, в состав которых входит водород, способный к выделению в среду за счет электролитической диссоциации.

Кислые соли в своем составе содержат атомы *водорода*, способные *замещаться* или обмениваться на атомы металла. Ион HCO_3^- является гидрогенизированным, так как в его составе держится атом водорода, способный к замещению или обмену на атомы металла.

Рассмотрим примеры составления формул и названий кислых солей.

Пример 1. Составьте формулу тетрагидроортотеллурата железа(III). Формула соответствующей кислоты H_6TeO_6 ; формула гидрогенизированного кислотного остатка H_4TeO_6 ; его валентность $V(\text{H}_4\text{TeO}_6) = \text{II}(6 - 4)$. Следовательно, формула соли $\text{Fe}_2(\text{H}_4\text{TeO}_6)_3$.

Пример 2. Назовите соль, формула которой $\text{Mn}(\text{HAsO}_4)_2$.

Формула соответствующей кислоты H_3AsO_4 . Ее соли — арсенаты. Валентность остатка HAsO_4 : $V(\text{HAsO}_4) = \text{II}(3 - 1)$. В одном кислотном

остатке один атом водорода. Валентность марганца в этой соли $B(\text{Mn}) = \text{IV} (2 \cdot 2)$. Название соли — гидроарсенат марганца(IV).

В строительстве большое значение имеют оснóвные соли, которые получают в производстве вяжущих и др.

Оснóвными называют соли, являющиеся продуктами неполного обмена гидроксидных групп OH в многокислотных основаниях на кислотные остатки. Они содержат в своем составе **гидроксилированные катионы**, состоящие из иона металла и гидроксогруппы.

Важным признаком этих солей является наличие в их составе **гидроксилированного катиона**, поэтому оснóвные соли содержат в своем составе гидроксогруппы, способные обмениваться на кислотные остатки. Ион $(\text{FeOH})^+$ является гидроксилированным катионом, так как в его составе содержится группа OH , способная к обмену на кислотные остатки.

Рассмотрим примеры составления формул и названий оснóвных солей.

Пример 3. Составьте формулу дигидрокосульфата железа(III).

Формула соответствующей кислоты H_2SO_4 ; кислотный остаток — SO_4 , его валентность II; формула гидроксилированного катиона — $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; его валентность $B(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+ = \text{I} (3 - 2)$. Формула соли $(\text{Fe}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$.

Пример 4. Назовите соль, формула которой $(\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})_2)_3(\text{AsO}_4)_2$.

Формула соответствующей кислоты H_3AsO_4 . Ее соли — арсенаты. Валентность остатка AsO_4 : $B(\text{AsO}_4) = \text{II}$. Гидроксилированный катион содержит две гидроксогруппы, поэтому он двухвалентен ($4 - 2$). Название соли — гидроксоарсенат марганца(IV).

Комплексные соли являются одной из многочисленных групп комплексных соединений, которые могут быть кислотами $\{\text{H}_2[\text{SiF}_6]\}$, основаниями $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2\}$, карбонилами $\{[\text{Fe}(\text{CO})_5]\}$ — пентакарбонил железа}, солями и др.

Особенностью комплексных соединений является то, что в них, кроме других видов химической связи, осуществляется донорно-акцепторная связь.

Комплексными называются соли, в которых, кроме других видов связи, реализуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму, диссоциирующие на ионы, среди которых обязательно содержатся комплексные ионы.

Комплексное соединение состоит из **комплексной части** (катиона или аниона) и **ионов внешней сферы**; иногда они состоят только из комплексной части, например карбонилы

{[Fe(CO)₅] — пентакарбонил железа}. Так, в бромиде аммония [NH₄]Br катионы аммония [NH₄]⁺ являются *комплексной частью*, а анионы Br⁻ составляют *внешнюю сферу*.

Заряд комплексного иона определяют по заряду ионов внешней сферы: он равен по величине, но противоположен по знаку суммарному заряду ионов внешней сферы.

Комплексный ион состоит из *атома-комплексобразователя* и связанных с ним *лигандов*. В ионе [SiF₆]²⁻ атом Si⁺⁴ — комплексобразователь; F⁻ — лиганды.

Атом-комплексобразователь характеризуется определенной степенью окисления, которую можно определить, составив алгебраическое уравнение на основе правила:

суммарное значение всех степеней окисления в комплексном ионе равно заряду этого иона.

У водорода в ионе аммония С. О. = +1, а у кремния в [SiF₆]²⁻ С. О. = +4 (ион F⁻ имеет заряд 1-; составляем уравнение: $x + (-1) \cdot 6 = -2$, откуда $x = +4$).

В комплексных ионах **донором** электронов является *лиганд*, *атом-комплексобразователь* — **акцептор** электронов.

Важной характеристикой атома-комплексобразователя является **координационное число** (к. ч.) — число лигандов, образующих одну химическую связь с атомом-комплексобразователем. В рассмотренных солях к. ч. (H⁺) = 1; к. ч. (Al³⁺) = 6.

Приведем значения координационных чисел некоторых атомов-комплексобразователей (их рекомендуется запомнить): H⁺ → 1; Cu²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Be²⁺ → 4; Ag⁺ → 2; Al³⁺, Sn⁴⁺, Pb⁴⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ → 6.

В строительстве применяют гексафторосиликат кальция CaSiF₆ как флюат и т. д.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем типичные металлы отличаются от нетипичных; ответ обоснуйте.

2. Приведите три обоснованных примера использования простых веществ в строительстве.

3. Назовите основные классы солеобразующих оксидов; приведите примеры соответствующих оксидов и их применение в строительстве.

4. Приведите примеры гидроксидов, принадлежащих к разным классам этих химических соединений.

5. Поясните, почему кислоты можно считать гидроксидами.

6. Приведите два обоснованных примера использования кислот в строительстве.

7. Приведите два обоснованных примера использования оснований в строительстве.

8. Поясните, чем комплексные соединения принципиально отличаются от других неорганических веществ.

9. Напишите формулу желтой кровяной соли и охарактеризуйте ее с позиций представлений о комплексных солях.

10. Приведите три обоснованных примера использования солей в строительстве.

1.2. Электролитическая диссоциация

Водные растворы ряда веществ проводят электрический ток, что связано с их электролитической диссоциацией.

Процесс распада частиц растворенного вещества (молекул, ионных кристаллов) на ионы под действием полярных молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией*.

Принципиальное *отличие* слабого электролита от сильного состоит в том, что в растворах *сильных электролитов нет молекул растворенного вещества*.

Слабыми называют электролиты, для которых $\alpha < 3\%$ в 0,1 М растворах (α -степень электролитической диссоциации).

Таковыми электролитами являются вода; гидроксид аммония, амфотерные и нерастворимые гидроксиды металлических элементов; азотистая, угольная, кремниевая, сероводородная, хлорноватая, фтороводородная (плавиковая), синильная, одноосновные карбоновые органические кислоты и др.

Сильными называют электролиты, для которых $\alpha > 30\%$ в 0,1 М растворах.

К ним относят большинство солей, гидроксиды кальция, стронция, бария, радия и металлов первой группы главной подгруппы (щелочи), бромоводородная, соляная (хлороводородная), хлорная, азотная, серная, хромовая и др.

Особенности электролитической диссоциации вещества определяют их химические свойства. Известно, что оксиды не диссоциируют, и это необходимо учитывать при характеристике химических реакций, протекающих в водных растворах.

Если вещество при диссоциации образует катион гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$ и анион кислотного остатка, то такое вещество является *кислотой*. Катион гидроксония получается в результате реакции $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = [\text{H}_3\text{O}]^+$, но в уравнениях, характеризующих процесс в ионном виде, этот процесс для упрощения не используют и вместо формулы $[\text{H}_3\text{O}]^+$ применяют H^+ :

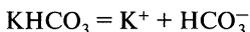


Если при диссоциации гидроксида образуются ионы OH^- , то этот гидроксид является **основанием**:



Некоторые гидроксиды диссоциируют, одновременно образуя ионы водорода и гидроксида, поэтому они являются амфотерными гидроксидами (гидроксид цинка, алюминия и др.).

При диссоциации солей образуются анионы кислотного остатка и катионы металла или другие ионы (NH_4^+ и др.):



На основании теории электролитической диссоциации записывают уравнения реакций в *трех формах*: условно-молекулярной, полной и краткой ионной формах; для некоторых реакций полная и краткая ионные формы совпадают. Рассмотрим примеры написания таких уравнений в трех формах.

Пример 1. $\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{KCl}$ (уравнение в условно-молекулярной форме);

$\text{Ca}^{2+} + \underline{2\text{Cl}^-} + \underline{2\text{K}^+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3\downarrow + \underline{2\text{K}^+} + \underline{2\text{Cl}^-}$ (полное ионное уравнение);

$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3\downarrow$ (краткое ионное уравнение).

Пример 2. $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$; $\text{Ba}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ (полное и краткое ионные уравнения совпадают).

Электролитическая диссоциация веществ имеет большое значение в строительстве. Так, диссоциация гидроксида кальция в поровой жидкости бетона делает возможным процесс его твердения (позитивная роль). В то же время она способствует протеканию электрохимической коррозии строительных металлоконструкций (негативная роль).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем слабые электролиты принципиально отличаются от сильных электролитов.

2. Напишите уравнения в трех формах, протекающих между: а) силикатом натрия и хлоридом бария; б) гидрокарбонатом кальция и соляной кислотой; в) дигидрофосфатом кальция и гидроксидом кальция (гидроксид кальция взят в избытке).

3. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих роль электролитической диссоциации в строительной индустрии.

1.3. Электролитическая диссоциация воды. Водородный и гидроксидный показатели

Вода — слабый электролит. Ее диссоциация обратима:



В стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$) диссоциация воды количественно характеризуется ионным произведением воды, которое выражают или в алгебраической (1.1), или логарифмической (1.2) формах:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}; \quad (1.1)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad (1.2)$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — равновесные молярные концентрации (активности) ионов H^+ и OH^- ; pH — *водородный показатель*; pOH — *гидроксидный показатель*.

Водородный показатель pH (пэ аш) — отрицательный десятичный логарифм активной концентрации катионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+). \quad (1.3)$$

Гидроксидный показатель pOH (пэ о аш) — отрицательный десятичный логарифм активной концентрации ионов гидроксида OH^- . Математически pOH можно рассчитать по формуле

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-), \quad (1.4)$$

где $\lg a(\text{H}^+)$ и $\lg a(\text{OH}^-)$ — десятичный логарифм активной концентрации ионов H^+ и OH^- (соответственно). Преобразовав уравнения (1.3) и (1.4), получим уравнения, используя которые можно рассчитать активные концентрации ионов H^+ и OH^- :

$$a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}; \quad (1.5)$$

$$a(\text{OH}^-) = 10^{-\text{pOH}}. \quad (1.6)$$

Активные концентрации этих ионов можно рассчитать и по формулам, полученным из (1.4):

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} : [\text{OH}^-]; \quad (1.7)$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} : [\text{H}^+], \quad (1.8)$$

считая при этом, что молярные концентрации ионов равны их активностям, т. е. $a(\text{H}^+) = [\text{H}^+]$ (для OH^- аналогично).

Общую концентрацию ионов H^+ рассчитывают по формуле

$$c(\text{H}^+) = a(\text{H}^+) : \alpha_{\text{д(кислоты)}}. \quad (1.9)$$

Степень диссоциации слабого электролита можно рассчитать по формуле

$$\alpha_d = \sqrt{K_d/c}, \quad (1.10)$$

где c — молярная концентрация; α_d — степень электролитической диссоциации; K_d — константа диссоциации (сведения об этих величинах находят в справочниках).

Ионное произведение воды показывает, что в любом водном растворе содержатся ионы H^+ и OH^- . В нейтральном растворе их концентрации одинаковы и для стандартных условий составляют 10^{-7} моль/л; в кислой среде $c(H^+)$ больше $c(OH^-)$, например 10^{-3} — 10^{-5} моль/л; в щелочной среде $c(H^+)$ меньше $c(OH^-)$, например 10^{-9} — 10^{-12} моль/л и т. д.

Расчет рН показывает, что в нейтральной среде он равен 7, в кислой — меньше 7, а в щелочной — больше 7. Следовательно, для нейтральной среды $pH = 7$; для кислой $pH < 7$, в щелочных средах $pH > 7$. Реакция среды имеет большое значение для протекания процессов, характерных для строительства. Например, процессы схватывания цемента оптимально протекают в сильнощелочной среде ($pH > 12$). В слабощелочной среде резко усиливается коррозия стальной арматуры. Кислотные дожди вызывают разрушение зданий и памятников искусства, изготовленных из карбоната кальция (известняка, мрамора и др.).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, что такое реакция среды, и назовите показатели, которые определяют ее характер.
2. Поясните, почему любой водный раствор одновременно содержит ионы H^+ и OH^- .
3. Рассчитайте рН раствора, если концентрация гидроксида натрия составляет 0,0001 моль/л, степень диссоциации щелочи — 100%(1). *Ответ:* рН = 10.
4. Поясните, какова роль реакции среды в строительной индустрии (на двух обоснованных примерах).

1.4. Гидролиз солей

Важнейшим свойством воды является ее способность разрушать вещества за счет *гидролиза*.

В строительстве наибольшее значение имеет гидролиз солей — реакции обменного разложения солей водой, при котором ионы, образующие соль, реагируют с ионами, образующими воду (H^+ и OH^-).

По отношению к гидролизу различают четыре типа солей: соли *сильного* основания и *сильной* кислоты (гидролизу *не подвергаются*), соли *слабого* основания и *сильной* кислоты (гидролиз по катиону); соли *слабой* кислоты и *сильного* основания (гидролиз по аниону); гидролиз соли *слабого* основания и *слабой* кислоты. Гидролиз — процесс *обратимый*, он характеризуется *степенью* и *константой гидролиза*.

Степень гидролиза h — это отношение молярной концентрации соли, подвергшейся гидролизу, к общей молярной концентрации соли в растворе.

Если гидролиз многостадийен, то степень гидролиза каждой ступени уменьшается, т. е. $h_{I ст} > h_{II ст} > h_{III ст}$, что нужно указывать при характеристике гидролиза.

Кратко рассмотрим характеристики гидролиза солей разного типа.

Гидролиз солей сильной кислоты и слабого основания. Этот процесс протекает по катиону, т. е. *катион*, входящий в состав соли, реагирует с *гидроксид-ионом* OH^- воды, при этом в среду выделяется катион H^+ , т. е. возникает кислая среда с $pH < 7$. Различают два подтипа солей слабого основания и сильной кислоты.

Гидролиз солей сильного основания и слабой кислоты. Гидролиз солей слабой кислоты и сильного основания протекает по *аниону*, т. е. *анион*, входящий в состав соли, взаимодействует с *катионом водорода* воды и в среду выделяется гидроксид-ион, т. е. она становится щелочной, $pH > 7$. Различают два подтипа этих солей.

Гидролиз солей слабого основания и слабой кислоты. Гидролиз солей слабого основания и слабой кислоты протекает и по *катиону*, и по *аниону*, т. е. *анион*, входящий в состав соли, взаимодействует с *катионом водорода* воды, а *катион*, входящий в состав соли, реагирует с *гидроксид-ионом* OH^- воды. Для этих солей практически протекают все стадии (первые — сильнее, последняя — в меньшей степени; есть соли полностью гидролизующиеся). Различают несколько подтипов таких солей. Большой интерес представляют процессы, сопровождающиеся полным гидролизом солей.

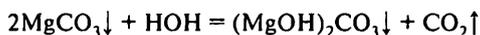
Полному гидролизу подвергаются соли, образованные *слабыми нерастворимыми основаниями* и *слабыми легколетучими кислотами* либо *слабыми нерастворимыми кислотами* и *слабыми легколетучими основаниями*. По характеру образующихся продуктов гидролиза выделяют следующие группы солей.

1. **Карбонаты, сульфиты, сульфиды, селениты, селениды трехзарядных катионов** (Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}) — при гидролизе (в том числе и не в растворах) получают *нерастворимые основания (амфотерные гидроксиды) и газы* CO_2 , SO_2 , H_2S , SeO_2 , H_2Se (соответственно). Например:



(такие уравнения в ионном виде не записывают; почему?).

2. **Карбонаты, сульфиты, селениты двухзарядных катионов металлов, которым соответствуют слабые нерастворимые основания или амфотерные гидроксиды** (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Be^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и др.), гидролизуются *только в случае возможного их образования в водных растворах* с образованием основной соли и газа CO_2 , SO_2 , H_2S , SeO_2 (соответственно). Например: $\text{MgCO}_3 + \text{HON} \neq$ (в воздухе), так как MgCO_3 практически нерастворим, но при возможном его образовании в водных растворах протекает реакция

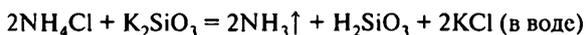


(нужно ли для этой реакции записывать ионные уравнения; почему?).

3. **Силикат, ортофосфат и ортоарсенат аммония** подвергаются полному гидролизу, при этом образуется NH_3 и в случае силикатов образуется кислота, а для фосфатов и арсенатов — дигидрофосфат или дигидроарсенат соответственно; гидролиз этих солей протекает как при контакте соли с водой, так и при их возможном образовании в водных растворах:



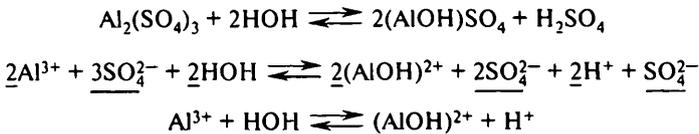
Полный гидролиз солей необходимо учитывать при написании уравнений реакций обмена между солями в водных растворах. Например:



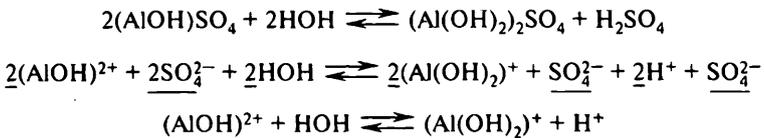
Описание процесса гидролиза солей многообразно. Наиболее целесообразным является способ, в котором записываются уравнения протекания всех теоретически возможных стадий в трех формах или в краткой ионной и условно-молекулярной формах с обязательным указанием сравнительной степени гидролиза; в заключение приводится относительное значение рН и название возникшей реакции среды.

Рассмотрим характеристику гидролиза на примере сульфата алюминия. Это соль амфотерного гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ (как слабого основания) и сильной кислоты (H_2SO_4). Теоретически возможны три стадии, практически — две.

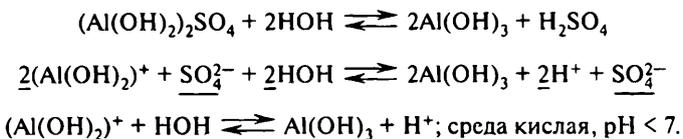
I стадия: $h_{\text{I ст}}$ — наибольшая:



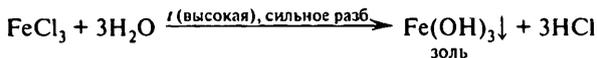
II стадия: $h_{\text{II ст}} < h_{\text{I ст}}$:



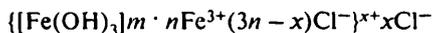
III стадия: $h_{\text{III ст}}$ — наименьшая, при обычных условиях практически не протекает:



Рассмотренный пример характеризует гидролиз соли при комнатной температуре. При повышенных температурах наблюдается усиление гидролиза, а при определенных условиях (температуре, близкой к температуре кипения воды, и сильном разбавлении раствора) гидролиз может дойти до конца, т. е. образуется смесь кислоты и основания (амфотерного гидроксида). Если раствор перемешивать, то образуется золь нерастворимого вещества. Рассмотрим получение золя при полном гидролизе FeCl_3 :



Формула полученного мицеллярного коллоида:



Образование коллоидов в процессе полного гидролиза применяется в водоочистке, так как золи обладают высокой адсорбционной способностью, за счет чего вода очищается от вредных примесей, и, кроме этого, эти золи вызывают седиментацию взвешенных твердых частиц, содержащихся в природных водах.

Гидролиз^{*} имеет большое значение в строительстве. При гидролизе солей возникает необходимая для протекания реакций среда. Затворение вяжущих невозможно без гидролиза их компонентов.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, в чем сущность процессов гидролиза химических соединений.
2. Назовите типы солей по их отношению к гидролизу; приведите по одному примеру таких солей.
3. Поясните, почему хлорид натрия подвергается (не подвергается) гидролизу.
4. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий роль процессов гидролиза в строительстве.

1.5. Дисперсные системы

1.5.1. Общая характеристика дисперсных систем

В природе все объекты образуют системы.

Система — это совокупность взаимосвязанных компонентов (объектов), отграниченных от окружающей среды видимыми или воображаемыми границами раздела, которые обладают особыми свойствами, отличающимися от свойств, образующих эту систему компонентов.

Системы состоят из фаз и компонентов.

Фаза — составная часть системы, отделенная от других ее частей границами раздела и обладающая одинаковыми химическими свойствами.

По числу фаз, образующих системы, их подразделяют на *гомогенные* (однородные однофазные — сахарный сироп) и *гетерогенные* (многофазные неоднородные — туман).

Компонент — составная часть системы, которую можно выделить из нее физическими методами (перегонкой, кристаллизацией и т. д.).

Водный раствор хлорида натрия состоит из двух компонентов (хлорида натрия и воды) несмотря на то, что в растворе содержатся ионы натрия, хлора и другие ионы. Рассмотренные в примерах системы являются *дисперсными*.

Системы, состоящие из измельченных (диспергированных) веществ, называются *дисперсными*.

* См.: Тупикин Е. И. Химия. — М.: Дрофа, 2009.

Дисперсная система состоит из *дисперсной* (измельченной) фазы и *дисперсионной* среды.

Дисперсионной средой называется часть дисперсной системы, которой в системе больше, а если меньше, то эта составная часть системы не изменила свое агрегатное состояние.

Дисперсной фазой называется часть дисперсной системы, которой в системе меньше, а если больше, то эта составная часть системы *изменила* свое агрегатное состояние.

Дисперсные системы по размерам частиц подразделяют на грубые взвеси, коллоидные и истинные растворы.

Практически все объекты, применяемые в строительстве, представляют собой дисперсные системы или являются комплексом таких систем: бетоны разных видов, вяжущие и др.

1.5.2. Грубые взвеси и их роль в строительстве

Дисперсные системы, размеры частиц дисперсной фазы которых больше 100 нм (10^{-9} м), называются *грубыми взвесями*.

Грубые взвеси подразделяют, исходя из агрегатного состояния веществ, их образующих, на *суспензии* (твердое, нерастворимое вещество в жидкости, например известковый строительный раствор); *эмульсии* (смесь двух нерастворимых друг в друге жидкостей; смесь воды и бензина); *дымы* (твердое вещество в газе, например цементная пыль); *туманы* (жидкость в газе, например дождевое облако); *пены* (газ в жидкости или в твердом теле, т. е. твердые пены) и др.

В естественных условиях грубые взвеси содержатся не в чистом виде, а в виде сложных многокомпонентных смесей друг с другом и другими видами дисперсных систем. Большую роль в природных экологических процессах играют различные виды смогов.

Смог — сложная смесь грубых взвесей, содержащих твердые (копоть, пыль), жидкие (вода) и газообразные вредные для организмов вещества, образующиеся в атмосфере крупных населенных пунктов.

Различают мокрые (лондонский и др.) и сухие (лос-анджелесский и др.) типы смогов. Смоги оказывают большое негативное воздействие на организм человека.

1.5.3. Коллоидные системы и их роль в строительстве

Дисперсные системы, в которых размеры частиц дисперсной фазы имеют размеры от 100 до 1 нм, называются *коллоидными системами (растворами)*.

Коллоидные растворы чрезвычайно широко распространены в природе. Они входят в состав как неживого, так и живого вещества и по агрегатному состоянию могут быть жидкими, полужидкими и твердыми. Коллоиды составляют основу строительных конструкций.

Дисперсионной средой коллоидных систем является жидкость (преимущественно вода), иногда — газ. Дисперсная фаза коллоидных растворов представлена твердым веществом. Коллоидные пылеватые частицы твердого вещества в воздухе — пример газообразных коллоидных систем. Коллоиды подразделяют на лиофильные, лиофобные, золи, гели и др.

Лиофобными (гидрофобными) коллоидными системами называют системы, в которых между коллоидом и молекулами растворителя практически отсутствует химическое взаимодействие (например, коллоиды серы в воде).

Лиофильными (гидрофильными) коллоидными системами называют системы, в которых между коллоидом и молекулами растворителя реализуется химическое взаимодействие.

Гидрофильные коллоиды подразделяют на молекулярные и мицеллярные коллоидные системы.

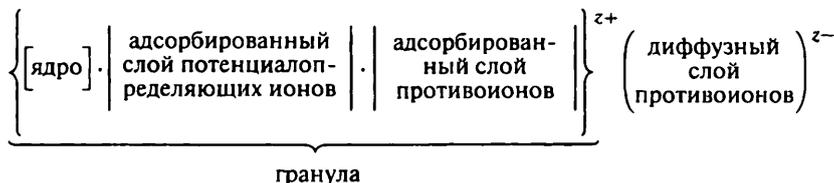
Молекулярные коллоиды являются растворами высокомолекулярных химических соединений: полисахаридов, белков и др.

Мицеллярные коллоидные системы состоят из растворителя и мицелл, образованных нерастворимым веществом, при этом между мицеллой и молекулами растворителя осуществляется химическое взаимодействие.

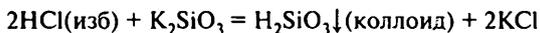
Мицелла состоит из заряженной гранулы и диффузного (размытого) слоя противоионов. **Гранула** образована ядром (нерастворимым веществом) и **адсорбированного** на нем (поглощенного поверхностью ядра) слоя ионов. Непосредственно на ядре содержатся потенциалопределяющие ионы, на которых адсорбируются противоионы. Потенциалопределяющими могут быть только те ионы, которые входят в состав ядра.

На грануле возникает заряд, равный разности между общим зарядом адсорбированных потенциалопределяющих ионов и адсорбированных противоионов; знак заряда гранул такой же, как и потенциалопределяющих ионов.

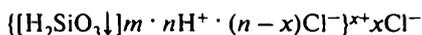
Общая схема строения мицеллы



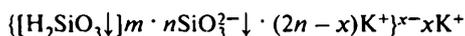
Рассмотрим строение мицеллярной коллоидной частицы, образованной кремниевой кислотой, которая получена при взаимодействии силиката калия и соляной кислоты, взятой в избытке:



Ядро образовано кремниевой кислотой. Так как в избытке взята соляная кислота, то потенциалопределяющими ионами будут ионы H^+ , а противоионами — ионы Cl^- . Отсюда строение мицеллы:



Если в избытке был взят силикат калия, то в этом случае потенциалопределяющими ионами будут ионы SiO_3^{2-} . Строение мицеллы можно выразить формулой



Мицеллярные коллоиды составляют основу твердеющего портландцемента и других вяжущих.

Золи — коллоидные системы, у которых структура практически не отличается от таковой для растворителя.

Вязкость и консистенция зелей практически совпадают с таковыми для растворителей. Золями являются золи гидроксида алюминия, кремниевой кислоты и др.

Гели (студни) — коллоидные системы, структура которых значительно отличается от структуры растворителя.

Ими являются мышцы, сухожилия, хрящи и кости животных, бетон и др.

Важнейшим свойством коллоидных систем является коагуляция, внешним признаком которой является *седиментация*.

Расслоение коллоидной системы, сопровождающееся выпадением осадка, называется *седиментацией*.

Коагуляция — укрупнение коллоидов за счет их слипания.

Коагуляция бывает скрытой и явной. Признаком *явной* коагуляции является седиментация, наблюдаемая невооруженным взглядом. Коагуляция приводит к разрушению коллоидной системы. Она бывает обратимой и необратимой.

Обратимой называют коагуляцию, которая сопровождается восстановлением структуры исходной коллоидной системы после удаления или нейтрализации фактора, ее вызвавшего.

Необратимой называют коагуляцию, в результате которой невозможно восстановление структуры исходной коллоидной системы после нейтрализации фактора, ее вызвавшего.

Коагуляция имеет большое значение в строительстве при твердении вяжущих. Технологические операции в строительстве сопровождаются *тиксотропией* — переходом геля в золь при механическом воздействии и обратным переходом золя в гель после прекращения механического воздействия. *Тиксотропия* реализуется при формировании строительных конструкций из бетона: свежеприготовленная бетонная смесь быстро превращается в гель, который подвергается вибрированию, превращается в золь и заполняет все пустоты в форме; далее вибрацию прекращают, золь становится гелем и затвердевает. Аналогичные явления наблюдаются при использовании красок в строительстве: краска перед нанесением ее на поверхность является гелем, ее интенсивно перемешивают, переводя в золь. При нанесении краски на поверхность она вновь переходит в гель и не стекает с нанесенной поверхности.

1.5.4. Истинные растворы и их роль в строительстве

Дисперсные системы, в которых степень дисперсности вещества меньше 1 нм, называются *истинными растворами*.

Истинные растворы состоят из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия, поэтому гомогенные дисперсные системы, являющиеся продуктом взаимодействия растворителя и растворенного вещества, в которых оно раздроблено до состояния молекул или ионов и размеры частиц менее 1 нм, являются *истинными растворами*.

Растворитель — вещество, которое при растворении не изменило своего агрегатного состояния; если все вещества были жидкими, то им является вещество, которого в нем больше.

Растворенное вещество — вещество, которое при растворении изменило свое агрегатное состояние; если все вещества в растворе были жидкими, то им является вещество, которого в нем меньше.

Истинные растворы широко используются в строительстве как в чистом виде, так и в комплексе с другими дисперсными системами, поэтому необходимо знать важнейшие свойства растворов: концентрацию и сопутствующие ей характеристики (массовую и объемную доли и др.), диффузию в растворах и др.

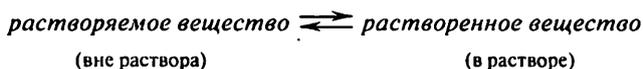
Массовые концентрации показывают содержание массовых частей (мас. ч.) растворенного вещества в определенной массе раствора. Из этих концентраций рассмотрим растворимость и сопутствующую характеристику — массовую долю растворенного вещества.

Качественно *растворимость* характеризует способность вещества к растворению в конкретных условиях. Как концентрация *растворимость* — это число массовых частей растворенного вещества, способного образовывать насыщенный раствор в 100 мас. ч. растворителя при данной температуре.

По содержанию растворенного вещества относительно его растворимости различают ненасыщенные, насыщенные и перенасыщенные растворы.

Ненасыщенными называют растворы, в которых содержание растворенного вещества меньше, чем это необходимо для образования насыщенного раствора при данной температуре (например, 5%-й раствор хлорида натрия при 20 °С).

Насыщенными являются растворы, в которых *видимого* (*внешнего*) растворения вещества при данной температуре не наблюдается; в этих растворах осуществляется динамическое равновесие между веществами, находящимися вне раствора, и его частицами в растворе (вещество и раствор контактируют):



В этом случае протекают процессы постоянного растворения вещества и выделения его из раствора, а скорости v этих процессов одинаковы:

$$v_{\text{растворения}} = v_{\text{выделения из раствора}}$$

Растворимость иногда выражают в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя либо в граммах растворенного вещества на 1 кг растворителя при данной температуре; в последнем случае эту величину называют *коэффициентом растворимости*.

Содержание растворенного вещества выражают в массовых долях [доли единицы — формула (1.11) или в процентах — формула (1.12)]:

$$w = m_{\text{р. в}} : m_{\text{р-ра}} \quad (1.11)$$

$$w(\%) = 100m_{\text{р. в}} : m_{\text{р-ра}} \quad (1.12)$$

где w — массовая доля; $m_{\text{р. в}}$ — масса растворенного вещества; $m_{\text{р-ра}}$ — масса раствора.

По физическому смыслу массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, является массовой процентной концентрацией растворенного вещества (это понятие применялось раньше).

Объемные концентрации показывают содержание растворенного вещества в единице объема растворителя или раствора. Существует большое число видов таких концентраций, из которых

рассмотрим молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, титр и объемную долю растворенного вещества.

Молярная концентрация c , $M_{p-ра}$ — концентрация, показывающая количество растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора; ее размерность — моль/л.

Исходя из определения понятия c , справедливо утверждение: 1 л (1000 мл) 1 М раствора содержит 1 моль растворенного вещества (число $\gamma = M_{в-ва}$).

Молярная концентрация эквивалента $c_{эк}$ (нормальность, н. — устаревшее) — концентрация, показывающая число эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора; ее размерность — моль/л). Исходя из определения понятия $c_{эк}$, справедливо утверждение: 1 л (1000 мл) 1 н. раствора содержит 1 Э растворенного вещества (число $\gamma = m_{эк}$), где Э — эквивалент; $m_{эк}$ — молярная масса эквивалента.

Молярная концентрация c и молярная концентрация эквивалента $c_{эк}$ взаимосвязаны отношением

$$c = c_{эк} : a, \quad (1.13)$$

где a — число эквивалентов, содержащихся в 1 моль вещества, равное числу, на которое делят молярную массу при нахождении молярной массы эквивалента [см. формулы (1.5)—(1.16)]*.

Объемная доля растворенного вещества выражается или в долях единицы — формула (1.14), или в процентах — формула (1.15):

$$\varphi = V_{p. в} : V_{p-ра}, \quad (1.14)$$

$$\varphi(\%) = 100 V_{p. в} : V_{p-ра}, \quad (1.15)$$

где φ — объемная доля; $V_{p. в}$ — объем растворенного вещества; $V_{p-ра}$ — объем раствора.

Объемная доля растворенного вещества, выраженная в процентах, представляет содержание объемов (мл, л и т. д.) в 100 объемах раствора.

Так, 21% (по объему) кислорода в воздухе означает, что в 100 объемах (л, м³ и т. д.) воздуха содержится 21 объем кислорода и 79 объемов других газов, входящих в состав воздуха.

Титр T — объемная концентрация, показывающая число граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл (см³) раствора.

Например, $T = 0,02$ для раствора гидроксида натрия означает, что в 1 мл содержится 0,02 г этого вещества.

Важнейшим свойством растворов является их плотность.

* См.: Тупикин Е. И. Химия. — М.: Дрофа, 2009.

Масса определенного объема раствора называется его **плотностью** ρ .

Плотность определяется по формуле (1.16) и выражается в соответствующих единицах: или в г/мл (г/см^3), или в кг/л (кг/дм^3), или в т/м^3 , а в СИ — (тысячи кг)/ м^3 (для жидких и твердых систем); для газообразных систем плотность измеряется в г/л (дм^3), а в СИ — кг/м^3 :

$$\rho = m : V, \quad (1.16)$$

где ρ — плотность; m — масса; V — объем.

Истинные растворы применяются в строительстве как самостоятельно, так и в смеси с другими дисперсными системами.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите частицы, содержащиеся в водном растворе хлорида натрия; поясните, из какого числа компонентов состоит эта система.

2. Назовите вид грубых взвесей по перечисленным признакам: а) дисперсионная среда — газ, дисперсная фаза — твердое вещество; б) дисперсионная среда — жидкость, дисперсная фаза — твердое вещество; в) дисперсионная среда — жидкость, дисперсная фаза — твердое вещество; г) дисперсионная среда и дисперсная фаза — жидкие, нерастворимые друг в друге вещества.

3. Поясните, что такое коагуляция, назовите ее виды, приведите по одному примеру различных видов коагуляции.

4. Поясните, что такое тиксотропия и какова ее роль в строительстве.

5. Составьте формулы мицелл, образовавшихся при взаимодействии силиката натрия и серной кислоты, если в избытке: а) силикат натрия; б) серная кислота.

6. Поясните, чем растворитель отличается от растворенного вещества.

7. Поясните, чем насыщенный раствор отличается от: а) разбавленного; б) концентрированного; в) ненасыщенного.

8. Рассчитайте содержание (в %) растворимого вещества в растворе, если растворимость этого вещества равна 30. *Ответ:* 23,1%.

9. Рассчитайте растворимость соли, если содержание насыщенного раствора при 30 °С равно 15%. *Ответ:* 17,64 г.

10. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента для раствора серной кислоты, если $c = 6$ моль/л. *Ответ:* 12 моль-экв/л.

11. Приведите по два обоснованных примера использования в строительстве: а) грубых взвесей; б) коллоидных растворов.

1.6. Особенности протекания химических реакций в средах, характерных для строительства

Химические процессы, реализуемые в строительстве, многообразны, их протекание подчиняется определенным закономерностям.

Для понимания особенностей протекания процессов большое значение имеют понятия о *простых* (протекают в одну стадию, например взаимодействие иода с водородом) и *сложных* (протекают в две и более стадий; взаимодействие хлора и водорода) реакциях, а также об *экзотермических* (теплота выделяется; $\Delta H < 0$; $Q_p > 0$) и *эндотермических* (энергия поглощается; $\Delta H > 0$; $Q_p < 0$) процессах. Большую роль в строительстве играют необратимые и обратимые (в одних и тех же условиях продукты реакции и образуются, и превращаются в исходные вещества — гидролиз и др.) процессы.

Обратимые процессы ($\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$) состоят из *прямой* (\rightarrow ; образуются продукты реакции; $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$) и *обратной* (\leftarrow ; из продуктов реакции получаются исходные вещества; $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftarrow \text{COCl}_2$) реакций.

Скорость химической реакции — изменение концентраций реагентов за единицу времени.

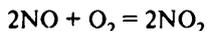
На скорость реакций влияют время протекания реакции; природа реагентов и их концентрация (парциальное давление); температура и наличие примесей, которые могут быть катализаторами. Скорость гетерогенных реакций зависит от степени дисперсности твердых или жидких веществ: чем она выше, тем скорость реакции больше. Рассмотрим некоторые из этих факторов.

Влияние концентрации (парциального давления) подчиняется закону *действующих масс*:

скорость химических реакций при данной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций (парциальных давлений) веществ в степенях, равных коэффициентам в уравнении реакции.

На основе закона действующих масс составляют *кинетические уравнения*, используя которые проводят необходимые расчеты. Рассмотрим примеры составления кинетических уравнений в разных формах.

Пример 1. Взаимодействие монооксида азота NO с кислородом является простой реакцией, так как протекает в одну стадию:



Для этой реакции скорость реакции можно выразить следующими формами кинетических уравнений:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (1); \quad v = kc_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \quad (2); \quad v = k'p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2} \quad (3),$$

где $[\text{NO}]$, c_{NO} , c_{O_2} и $[\text{O}_2]$ — молярные концентрации NO и O_2 ; p_{NO} и p_{O_2} — парциальные давления этих веществ; k и k' — константа скорос-

ти реакции, т. е. скорость реакции для случая, когда произведения молярных концентраций или парциальных давлений равны 1; $k \neq k'$; на величину k и k' влияют температура, природа реагентов, катализаторы, а концентрация, давление и время — *не влияют (почему?)*.

Скорость химической реакции зависит от температуры и подчиняется *правилу Вант-Гоффа*:

при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2—4 раза.

Большое влияние на скорость реакции оказывают *катализаторы* — вещества, изменяющие скорость химической реакции и состав конечных продуктов реакции, но сами *после завершения реакции* остающиеся *химически неизменными*.

Явления, в которых вещества, введенные в систему или содержащиеся в ней, изменяют скорость химической реакции, называются *катализом*.

Катализ подразделяют по фазам [*гомогенный* (однофазный) и *гетерогенный* (многофазный)]; по характеру влияния на скорость реакции [*стимуляторы* (платина усиливает окисление диоксида серы) и *ингибиторы* (дихромат калия замедляет коррозию железа в растворах солей)] и др.

В строительстве большую роль играют *обратимые* реакции, характеризующиеся состоянием химического равновесия.

Химическим равновесием называется такое состояние реагирующей системы, в котором скорости прямой и обратной реакций равны.

Необходимо отметить, что в состоянии химического равновесия процессы постоянно протекают, но практического выхода веществ нет, поэтому для получения нужного вещества возникает необходимость *смещения* равновесия.

Смещение химического равновесия — это ускорение либо прямой, либо обратной реакции при одновременном торможении обратной или прямой реакции (соответственно).

Для смещения равновесия применяют *принцип Ле Шателье*:

если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие (увеличивать температуру, уменьшать давление и т. д.), то в системе самопроизвольно усиливается процесс, противодействующий оказанному воздействию (при увеличении температуры усиливается процесс, ее уменьшающий; при уменьшении давления — процесс, его увеличивающий, и т. д.).

При изменении давления равновесие смещается только тогда, когда число молей газа *до* и *после* реакции *неодинаково*, а при

увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молей газа (при уменьшении наоборот).

При увеличении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса ($\Delta H > 0$; $Q_p < 0$).

Увеличение концентрации продуктов реакции приведет к смещению равновесия в сторону уменьшения их концентрации (увеличится скорость образования исходных веществ). Уменьшение концентрации исходных веществ вызовет смещение в сторону реакции, противоположной рассмотренному процессу (почему?). Характеризуя процесс смещения равновесия, необходимо давать развернутые ответы с обоснованиями на основе принципа Ле Шателье.

Пример 2. Объясните, куда и почему сместится равновесие, если уменьшить температуру в системе



При уменьшении температуры в данной системе равновесие сместится в сторону обратной реакции, так как по принципу Ле Шателье самопроизвольно усилится процесс, увеличивающий ее, а им является образование COCl_2 (обратная реакция).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем экзотермические процессы отличаются от эндотермических, и приведите по одному примеру таких реакций, которые осуществляются в строительстве.

2. Поясните, чем простые реакции отличаются от сложных, и приведите по одному примеру.

3. Поясните, чем обратимые процессы отличаются от необратимых, приведите по одному примеру таких процессов, которые применяются в строительстве.

4. Поясните, чем прямая реакция отличается от обратной реакции, приведите примеры таких реакций, используя обратимую реакцию, применяемую в строительстве.

5. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих влияние температуры на химические реакции, реализуемые в строительстве.

6. Поясните, какое значение имеет реакция окисления оксида азота(II) для строительства, и рассчитайте, как изменится скорость этой реакции в замкнутой системе, если ее объем увеличить в три раза. *Ответ:* уменьшится в 27 раз.

7. Поясните, чем катализаторы отличаются от других химических соединений, принимающих участие в химической реакции (три признака), и приведите один обоснованный пример, иллюстрирующий роль катализаторов в строительстве.

8. Поясните, что такое химическое равновесие, раскройте причину необходимости его смещения.

9. Поясните, куда и почему сместится равновесие взаимодействия азота с водородом при: а) увеличении концентрации аммиака; б) повышении давления; в) уменьшении температуры.

Глава 2 СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

2.1. Общая характеристика и физические свойства металлов

Металлами называют химические элементы, атомы которых в свободном состоянии на внешнем слое электронной оболочки атома содержат один—три электрона, которые они отдают в химических процессах, проявляя положительную степень окисления от +1 до +3, являясь восстановителями.

Металлы подразделяют на *типичные* (элементы IA и IIA групп, кроме бериллия; их оксиды и гидроксиды проявляют основные свойства), *переходные* (алюминий, бериллий и др.) и *d-элементы*, большинство которых проявляют переменную валентность; их высшие оксиды и гидроксиды могут быть амфотерными или кислотными (хром, марганец, железо и др.).

Металлы — простые вещества немолекулярного строения, которые при обычных условиях имеют твердое агрегатное состояние (кроме ртути, она жидкость).

Общность физических и химических свойств металлов связана с тем, что они образуют металлическую кристаллическую решетку, в которой реализуется металлическая химическая связь. В узлах металлической кристаллической решетки располагаются «ион-атомы», а между узлами хаотически движется «электронный газ» (рис. 2.1).

Общими физическими свойствами, обуславливающими применение металлов в строительстве, являются их определенные физико-механические свойства: металлический блеск, характерный цвет, различная твердость, ковкость, пластичность, электро- и теплопроводность, механическая прочность.

Ковкость и пластичность связаны с отсутствием «жесткости» или наличием изотропности у

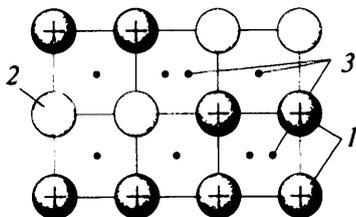


Рис. 2.1. Схема металлической кристаллической решетки:
1 — атом; 2 — ион; 3 — «электронный газ»

металлической связи: металлическая связь не направлена, не детерминирована, т. е. имеет одинаковую энергию во всех направлениях. Механическое воздействие (до определенных пределов) не разрывает связь, и слои «ион-атомов» смещаются относительно друг друга, не нарушая целостности тела (в этом состоит суть *пластичности*). Механическая прочность позволяет использовать металлы при изготовлении различных конструкций (металлических и железобетонных). Способность проводить электрический ток используется для создания токопроводящих систем, обеспечивающих снабжение строительных объектов электричеством и др.

Задания для самостоятельной работы

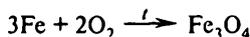
1. Охарактеризуйте место металлов в периодической системе, обоснуйте его с позиций теории строения атомов.
2. Поясните, в чем состоят особенности металлической связи и как они отражаются на физических свойствах металлов.
3. Поясните, что представляет собой металлическая кристаллическая решетка, «ион-атом» и электронный газ.
4. Назовите физические свойства металлов, позволяющие применять их в строительстве. Обоснуйте свой ответ.

2.2. Химические свойства металлов и способы их получения

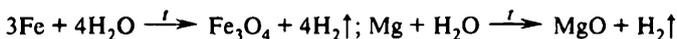
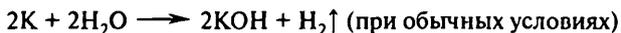
2.2.1. Характеристика химических свойств металлов

Общность химических свойств металлов связана с особенностями строения их атомов. Рассмотрим некоторые из них.

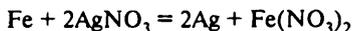
1. Металлы взаимодействуют с неметаллами (галогенами, кислородом и др.):



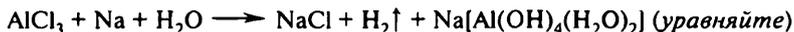
2. Металлы и сплавы на их основе реагируют с *водой*:



3. Металлы взаимодействуют с водными растворами солей:



Щелочные и щелочноземельные *не вытесняют* другие металлы из водных растворов солей, так как *взаимодействуют с водой*:



4. Металлы реагируют с кислотами; при этом из неокислительных кислот они вытесняют водород, а с концентрированной серной кислотой и азотной кислотой любых концентраций образуют разные продукты восстановления; необходимо знать, как они взаимодействуют с соляной, серной и азотной кислотами (с разбавленными и концентрированными растворами).*



5. Металлы взаимодействуют с водными растворами щелочей (цинк, бериллий, алюминий, олово, свинец и др.):

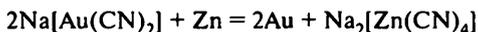
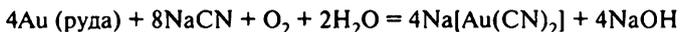


2.2.2. Важнейшие способы получения металлов

Способы получения металлов многообразны*. Рассмотрим некоторые из них.

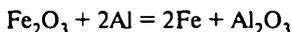
1. **Пирометаллургические** методы состоят в том, что восстанавливают оксиды металлов при высокой температуре соответствующим восстановителем (часто используют CO и H₂). К пирометаллургическим процессам относят доменный процесс (производство чугуна) и сталеварение.

2. **Гидрометаллургические** методы — руду растворяют, металл выделяют из раствора методом электролиза или действием металлов, например извлечение золота из руд:



3. **Электрометаллургические** методы — для выделения металла из руды применяют электрический ток, который используют или для создания высоких температур (получение стали в электропечах), или как восстановитель (рафинирование меди), или для создания высоких температур и как восстановитель одновременно.

4. **Металлотермические** методы — металл получают действием более активного металла на оксид менее активного, например алюминотермия:



Алюминотермию используют как один из методов сварки, в том числе и в строительных работах.

* Подробнее см.: Тупикин Е. И. Химия. — М.: Дрофа, 2009.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите основные химические свойства металлов и напишите уравнения реакций взаимодействия железа с кислородом, хлором и серой.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия кальция и железа с соляной, серной и азотной кислотами разных концентраций.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия калия с водным раствором нитрата алюминия в условно-молекулярной и краткой ионной формах.

4. Назовите наиболее важные способы получения металлов и принципы, на которых они основаны.

5. Приведите два обоснованных примера использования металлов в строительстве.

2.3. Сплавы

Простые вещества, образованные металлическими элементами, сходны друг с другом и за счет этого способны образовывать твердые гомогенные или микрогетерогенные смеси, которые называются *сплавами*.

В ряде случаев в состав сплавов входят и неметаллы. В технике, как правило, используют не чистые металлы, а их сплавы, так как последние имеют лучшие физико-механические свойства. По характеру строения кристаллов сплавов их подразделяют на твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения.

Твердые растворы замещения характеризуются тем, что «ион-атомы» одного металла (например, никеля) чередуются с «ион-атомами» другого металла (например, меди) в мельхиорах (рис. 2.2, а). Такие сплавы образуются тогда, когда радиусы атомов металлов приблизительно одинаковы.

Твердые растворы внедрения образуют металлы с крупными атомами с металлами (неметаллами), размеры атомов которых

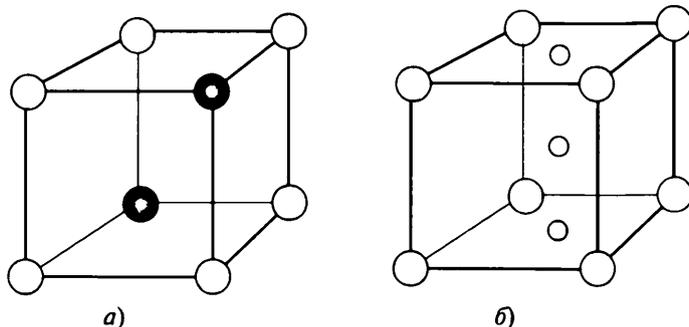


Рис. 2.2. Схема строения сплавов замещения (а) и сплавов внедрения (б)

значительно меньше, и эти атомы внедряются между узлами кристаллической решетки основного металла, например низкоуглеродистые стали — сплавы железа с углеродом (рис. 2.2, б).

Некоторые сплавы содержат, кроме основного металла, включения в виде соединений металла с неметаллом (серый чугун — сплав железа и цементита) или интерметаллические соединения. При этом получают микрогетерогенные системы. Такие сплавы образуют магний со свинцом, магний с цинком и т. д.

В ряде случаев при кристаллизации расплавов смесей металлов возникают твердые смеси, состоящие из кристаллов отдельных металлов, например третник (сплав олова и свинца). Такие сплавы имеют высокую механическую прочность, но низкую температуру плавления.

Сплавы весьма многообразны. Рассмотрим некоторые из них.

Сплавы железа. К ним относятся чугуны и стали, которые называют черными металлами. Большое значение имеют легированные стали, обладающие высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью, например хромоникелевые стали. Широкое применение находит сплав феррохром, кислотоупорные стали, содержащие кремний. Для получения последних применяют сплав ферросилиций. В строительстве находят широкое применение различные, особенно высокопрочные, стали, из которых изготавливают арматуру для производства железобетонных конструкций. Черные металлы используют в производстве строительной техники.

Сплавы меди. Среди сплавов меди наибольшее значение имеют латуни и бронзы. *Латуни* — сплавы меди с цинком (10—50%). *Бронзы* — сплавы меди и олова (до 20%). Бронзы широко применяются при изготовлении скульптур (художественное литье) и в машиностроении; латуни — в моторостроении. Ценными сплавами являются *константан* — сплав меди, никеля (до 40%) и марганца (до 2%) и *мельхиор* — сплав меди с никелем (до 20%); последний применяется в ювелирном деле. Латуни находят применение в строительстве для изготовления деталей водопровода, дверных ручек и т. д.

Сплавы алюминия. Из алюминия получают большое число сплавов, наибольшее значение среди которых имеют *дюралюминий*, включающий в себя, кроме алюминия, медь (до 5%) и магний (до 1%), применяемый в самолето- и машиностроении, в строительстве; *силумин*, кроме алюминия, содержит кремний (до 14%); его применяют для изготовления различных деталей машин, в том числе и строительных. Алюминиевые сплавы применяют в производстве строительных металлоконструкций.

Следует отметить, что производство сплавов требует больших затрат энергии и природных ресурсов и очень часто является экологически небезопасным, поэтому необходимы бережное использование сплавов и разработка методов эффективной их утилизации и экологически безопасных способов добычи сырья для их получения.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, что такое сплавы, чем они отличаются от чистых металлов и с чем связана необходимость их получения.
2. Поясните, чем различаются сплавы внедрения от сплавов замещения.
3. Назовите наиболее известные сплавы меди, поясните, чем они отличаются друг от друга и где они применяются в строительстве.
4. Назовите наиболее известные сплавы железа и алюминия и их применение в строительстве.

Глава 3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

3.1. Электрохимические процессы. Электродный потенциал

Окислительно-восстановительные процессы (ОВР) могут протекать самопроизвольно или под воздействием электрического тока.

Процессы, протекающие под воздействием электрического тока, и химические реакции, вызывающие возникновение электрического тока, называются *электрохимическими*, а наука, их изучающая, — *электрохимией*.

В электрохимии большое значение имеет понятие «стандартный электродный потенциал», для понимания которого рассмотрим явления, протекающие на границе раздела в системе «металл—раствор».

Когда металлическая пластинка находится в воде, то на ее поверхности возникает двойной электрический слой за счет перехода ионов металла в раствор под действием полярных молекул воды, т. е. на границе раздела «металл—раствор» возникает *разность потенциалов*, которую называют *электродным потенциалом*.

Процесс перехода катионов металла в раствор на границе раздела «металл—раствор» обратим и осуществляется по схеме:



Электродный потенциал равен разности потенциалов на поверхности металла и в растворе и является величиной, строго характерной для каждого металла, зависящей от концентрации катионов в растворе, от температуры и природы металла, растворителя.

Влияние природы металлов и концентрации их ионов в растворе показано на рис. 3.1, из которого видно, что поверхность железа характеризуется большим отрицательным зарядом, чем поверхность меди, возникшим при опускании этих металлов в воду (известно, что железо как восстановитель активнее меди). Если эти металлы поместить в водные растворы солей этих металлов (в данном случае это сульфаты одинаковой молярной концентрации), то на поверхности железа отрицательный заряд *уменьшится*, а на поверхности меди возникнет *положительный* заряд из-за адсорбции ионов Cu^{2+} из раствора.

Зависимость электродного потенциала на поверхности металла от температуры, концентрации ионов металла и его природы выражается *уравнением Нернста*:

$$E = E_0 + [RT : nF] \lg a(\text{Me}^{z+}), \quad (3.1)$$

где E_0 — стандартный электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К; n — заряд иона металла; F — число Фарадея (96 500 Кл); $\lg a(\text{Me}^{z+})$ — десятичный логарифм активной концентрации ионов металла в растворе. Природа металла проявляется в величине E_0 .

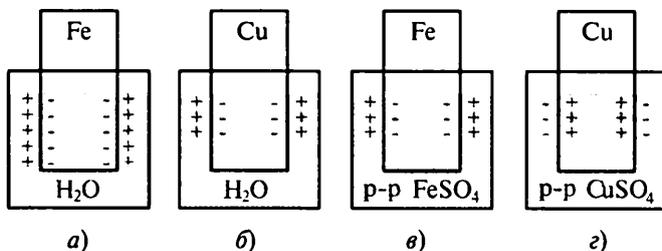


Рис. 3.1. Влияние природы металла и концентрации ионов на электродный потенциал, возникающий на границе раздела «металл—раствор»:

a и *б* — металлы находятся в воде; *в* и *г* — металлы находятся в водных растворах своих солей (сульфаты), $c = 1$ моль/л

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем электрохимические процессы отличаются от химических, приведите примеры электрохимических процессов разных видов.

2. Поясните, почему возникает электродный потенциал на границе раздела «металл—раствор».

3. Назовите факторы, влияющие на электродный потенциал, возникающий на поверхности металла, находящегося в водном растворе своей соли.

4. Поясните, можно или нет экспериментально определить электродный потенциал, возникший на границе раздела «металл—раствор». Ответ обоснуйте.

3.2. Гальванический элемент. Электрохимический ряд напряжений

Измерить электродный потенциал на металле в водном растворе экспериментально невозможно, так как для этого необходимо создать электрохимическую систему, включающую в себя два электрода, каждый из которых обладает собственным электродным потенциалом, поэтому составляют электрохимические системы — гальванические элементы, позволяющие определять сравнительную величину электродного потенциала.

Электрохимическая система состоит из двух электродов — *анода* и *катода*, соединенных друг с другом внутренней и внешней цепью. Роль *внутренней* цепи выполняет электролит, *внешней* — металлический проводник, соединяющий электроды. Различают два типа электрохимических систем — *электролизеры* и *гальванические элементы*. Рассмотрим особенности гальванических элементов.

Гальваническим элементом называется прибор (устройство), состоящий из катода, анода, внешней и внутренней цепи, в котором энергия химической реакции превращается в электрическую энергию.

Анод — электрод, на котором реализуется реакция окисления; в гальваническом элементе заряжен *отрицательно*.

Катод — электрод, на котором осуществляется реакция восстановления; в гальваническом элементе заряжен *положительно*.

Гальванический элемент позволяет определить электродвижущую силу ЭДС, которая характеризует возможность протекания электрохимических реакций. Величина ЭДС определяет восстановительную активность металла. ЭДС рассчитывают по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}, \quad (3.2)$$

где E_k — потенциал катода; E_a — потенциал анода. Электрохимический процесс возможен, если ЭДС больше нуля. Для получения сравнимых значений величин электродных потенциалов были созданы электроды сравнения. Базисным электродом сравнения является нормальный водородный электрод (н. в. э.).

Нормальным водородным электродом называется система, состоящая из платинированной платиновой пластинки, помещенной в сосуд с серной кислотой, при этом активность катионов водорода равна 1 ($pH = 0$); через кислоту барбатирует («пробулькивает») очищенный молекулярный водород под давлением, равным одной атмосфере.

Схема н. в. э. изображена на рис. 3.2. Разность потенциала в н. в. э. на границе раздела фаз принята равной нулю. Платинированная платина — металлическая платиновая пластинка, покрытая слоем сильно измельченной платины — платиновой черни.

Платину платинируют для того, чтобы создать большую поверхность (в платинированной платине хорошо растворяется мо-

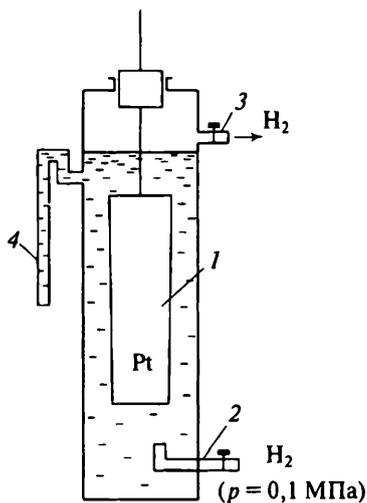


Рис. 3.2. Схема нормального водородного электрода:
 1 — платинированная платиновая пластинка; 2 — стеклянная трубка для подачи водорода; 3 — трубка для отвода избытка водорода; 4 — трубка, заполненная электролитом для соединения с другим электродом

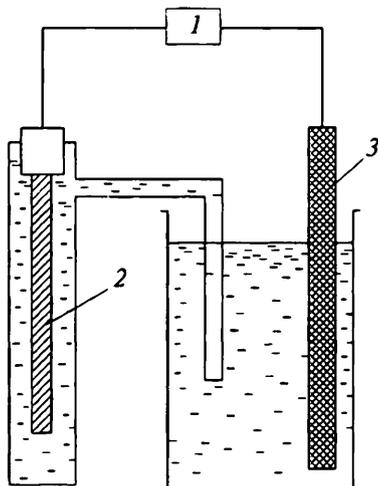


Рис. 3.3. Схема гальванического элемента для определения потенциала с помощью электрода сравнения:
 1 — потенциометр;
 2 — электрод сравнения (хлорсеребряный и др.);
 3 — рабочий электрод

лекулярный водород, за счет чего возникает подобие твердого водорода).

Формула н. в. э.:

в ионном виде: $\text{Pt} \parallel \text{H}_2 \parallel 2\text{H}^+$

$p_{\text{H}_2} = 101,3 \text{ кПа}$; $a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$;

в молекулярном виде: $\text{Pt} \parallel \text{H}_2 \parallel \text{H}_2\text{SO}_4$

Существуют и другие электроды сравнения — каломельный, хлорсеребряный и др.

Для характеристики электрохимических потенциалов используют стандартные электродные потенциалы, для чего составляют гальванические элементы и измеряют их ЭДС при $T = 298 \text{ К}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$ и $c = 1 \text{ моль/л}$ ионов в растворе.

Стандартным электродным потенциалом называется ЭДС гальванического элемента, образованного н. в. э. и электродом из данного металла, помещенного в раствор собственной соли, в котором активность катионов данного металла составляет 1 моль/л при $T = 298 \text{ К}$ (схема гальванического элемента изображена на рис. 3.3).

Стандартные электродные потенциалы сведены в ряд и называются электрохимическим рядом напряжений, в него входит водород.

Электрохимический ряд напряжений — ряд металлов, включающий в себя водород, которые расположены в порядке возрастания положительного значения стандартного электродного потенциала (см. приложение 3).

Чем положительнее стандартный потенциал металла, тем менее активным *восстановителем* он является в водной среде и более активным *окислителем* является его катион. Так, атом меди является менее активным восстановителем ($E_0 = +0,64 \text{ В}$), чем атом цинка ($E_0 = -0,76 \text{ В}$), а катион меди — более активным окислителем, чем катион цинка. Электрохимический ряд напряжений применим *только* для процессов, протекающих в *водной* среде. Используя ряд напряжений, учитывают правило:

металл может вытеснять из водного раствора соли только те металлы, которые имеют большее положительное значение стандартного электродного потенциала, чем таковые для вытесняющего металла.

Так, железо может вытеснять медь из растворов ее солей, а медь — не может (почему?).

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите основные составные части гальванического элемента и поясните, почему его относят к электрохимическим системам.

2. Поясните, является (не является) знак заряда электрода признаком, определяющим его принадлежность: а) к аноду; б) к катоду.

3. Напишите формулу нормального водородного электрода и поясните его роль при изучении электрохимических процессов.

4. Поясните, может (не может) железо вытеснять магний из водных растворов его солей (ответ обоснуйте на основе расчета ЭДС гальванического элемента).

5. Поясните, какова роль гальванических элементов в строительстве.

3.3. Химические процессы в гальванических элементах, их значение в строительстве

3.3.1. Характеристика процессов в обратимых гальванических элементах

Гальванические элементы используют как источник постоянного тока; они являются одной из причин коррозии металлов. В строительстве их применяют как химические источники тока в строительных машинах и оборудовании.

По характеру процессов, реализующихся в гальванических элементах, их подразделяют на обратимые и необратимые.

Обратимым называется гальванический элемент, состоящий из двух обратимых электродов, соединенных электролитическим мостом (трубкой, заполненной раствором хлорида калия, изготовленным на основе агар-агара).

В качестве обратимых электродов используют металлы, находящиеся в растворе собственной соли, или платину в водном растворе смеси веществ, способных к окислительно-восстановительным реакциям. При необходимости цепь в обратимом гальваническом элементе замыкается металлическим проводником. В этом случае гальванический элемент продуцирует электрический ток. *Агар-агар* — растительное вещество; образует гель; добавляется в раствор для увеличения его вязкости и предотвращения выливания жидкости.

Записывая формулу гальванического элемента, сначала пишут символ металла, образующего анод, далее через черту — формулу соли этого металла, затем через двойную черту — формулу KCl ; потом через двойную черту — формулу соли металла, образующего катод; завершают формулу символом металла, образующего катод (через одинарную черту).

Охарактеризуем процессы в гальваническом элементе, состоящем из оловянного и марганцевого электродов.

Формула оловянно-марганцевого гальванического элемента:



Марганец является анодом потому, что его электродный потенциал составляет $-1,18 \text{ В}$; для олова $-0,14 \text{ В}$:

анод (-): $\text{Mn} - 2e^- = \text{Mn}^{2+}$; катод (+): $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}^0$

суммарно:

а) в ионном виде: $\text{Mn} + \text{Sn}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Sn}$

б) в молекулярном виде: $\text{Mn} + \text{SnCl}_2 = \text{MnCl}_2 + \text{Sn}$

Расчет ЭДС этого гальванического элемента проводим для стандартных условий, используя формулу (3.2) (концентрации солей равны 1 моль/л; $T = 298 \text{ К}$). $\text{ЭДС} = -0,14 - (-1,18) = 1,04 \text{ В}$.

3.3.2. Характеристика процессов в необратимых гальванических элементах

Необратимые гальванические элементы представляют собой системы, состоящие из двух металлов или металла и неметалла (других компонентов), которые находятся в каком-либо растворе, проводящем ток.

В таких гальванических элементах *анодом* является более активный металл, а *катодом* — менее активный металл или включение. На аноде окисляется активный металл, а на катоде восстанавливаются частицы, входящие в состав раствора. Они называются *деполяризаторами*. Ими чаще всего являются *катионы водорода (водородная деполяризация)* или *молекулы кислорода (кислородная деполяризация)*.

Рассмотрим необратимый гальванический элемент, возникающий при взаимодействии луженого железа (железо покрыто оловом) с соляной кислотой, как пример процессов, протекающих с водородной деполяризацией. Его формула



Железо является анодом, а олово — катодом, так как электродный потенциал железа отрицательнее электродного потенциала олова:

анод (-): $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$; катод (+): $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$

суммарно:

а) в ионном виде: $\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$

б) в молекулярном виде: $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

Для необратимых гальванических элементов ЭДС рассчитать нельзя, так как процессы неравновесны. Необратимые гальванические элементы образуются в природных условиях, обуславливают интенсивное разрушение изделий из металлов и их сплавов, в том числе и оборудования, применяемого в строительстве.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем необратимые гальванические элементы отличаются от обратимых, приведите соответствующие примеры.

2. Поясните, являются ли гальванические элементы химическим источником тока, почему?

3. Охарактеризуйте свинцово-цинковый и водородно-серебряный гальванические элементы.

4. Охарактеризуйте взаимодействие оцинкованного железа с разбавленной серной кислотой и алюминия с раствором щелочи с позиций представлений о необратимых гальванических элементах.

5. Поясните роль гальванических элементов в природных экологических процессах и деятельности человека в строительстве. Ответ обоснуйте примерами.

3.4. Химические источники тока

Химические источники тока — устройства, в которых электрическая энергия вырабатывается за счет протекания химических реакций.

Различают несколько типов химических источников тока.

Первый тип основан на химических процессах, протекающих в гальванических элементах. Он представляет собой «батарейки», которые используются один раз. Например, элемент Якоби, состоящий из медного и цинкового электродов, находящихся в растворах собственных сульфатов, разделенных пористой перегородкой.

Второй тип химических источников тока используется многократно за счет того, что электрическая энергия получается в процессе *разрядки*; активные вещества катода и анода можно восстановить в процессе *зарядки*, протекающем под воздействием внешнего электрического тока. Такие источники тока являются *аккумуляторами*.

Различают *кислотные* и *щелочные* аккумуляторы. К кислотным аккумуляторам относят свинцовый, а к щелочным — железо-никелевый.

Рассмотрим электрохимические процессы в свинцовом аккумуляторе, имеющем «формулу»



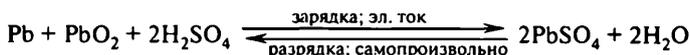
Серная кислота с $w = 25\text{--}30\%$ называется *аккумуляторной*. При разрядке (процесс идет самопроизвольно) протекает реакция, являющаяся источником тока (так как анодный и катодный процессы пространственно разделены):



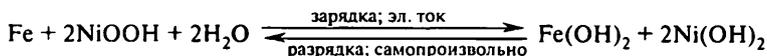
По мере расходования активных веществ на аноде (Pb) и катоде (PbO₂) ЭДС аккумулятора уменьшается и возникает необходимость в зарядке, которая протекает под воздействием внешнего источника тока. При этом на аноде ионы Pb²⁺ окисляются до диоксида свинца:



Схематически процессы, протекающие в свинцовом (кислотном) аккумуляторе, можно выразить схемой:



Процессы, протекающие в щелочном аккумуляторе (на примере железо-никелевого аккумулятора), можно охарактеризовать схемой:

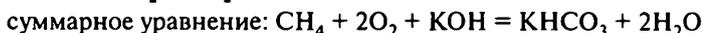
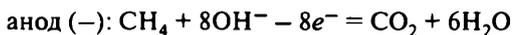


Формула железо-никелевого аккумулятора:

(-) Fe || KOH || NiOOH (+) [железо — анод, гидроксид никеля(III) — катод]

В последнее время широкое распространение получили электрохимические генераторы электрической энергии, принцип действия которых основан на том, что на аноде окисляется топливо (метан, природный газ и др.), а на катоде восстанавливается кислород (чистый или кислород воздуха). Их называют *топливными элементами*. Они не являются аккумуляторами.

Обобщенно химические процессы в топливном элементе можно охарактеризовать так:



Диоксид углерода поглощается щелочью с образованием ионов CO₃²⁻ или HCO₃⁻. В приэлектродные пространства постоянно подают активные вещества анода (топливо, в данном случае метан) и катода (кислород или воздух), а отработанные растворы удаляются. Все это обеспечивает длительную работу

топливных элементов. Топливные элементы являются альтернативным источником энергии, так как они работают на возобновляемом источнике химических соединений (этанол, метанол, «биогаз», которые получают на различных предприятиях).

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите тип химических реакций, протекающих в химических источниках тока, и условие, при котором возможно получение электрической энергии в них.

2. Поясните, почему химические процессы, протекающие в кислотном аккумуляторе, относят к ОВР; напишите суммарные уравнения реакций, протекающих при зарядке и разрядке этого аккумулятора.

3. Охарактеризуйте химические процессы, протекающие в элементе Якоби, и рассчитайте начальную ЭДС для стандартных условий, т. е. $p = 101,3$ кПа и $T = 298$ К.

4. Поясните отличие аккумулятора от гальванического элемента.

5. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих применение химических источников тока в строительстве.

6. Поясните, почему топливные элементы считают альтернативными источниками энергии и экологически более предпочтительными по сравнению с ТЭС, работающей на мазуте.

3.5. Электролиз и строительная индустрия

3.5.1. Общие сведения об электролизе.

Электролиз расплавов

Физико-химические процессы, протекающие под воздействием электрического тока, называются *электролизом*.

Количественная сторона электролиза была исследована М. Фарадеем. Он открыл законы электролиза, из которых рассмотрим объединенный закон электролиза:

масса вещества, выделяющегося на электроде, прямо пропорциональна электрохимическому эквиваленту и количеству электричества, протекающему через электролит:

$$m = \frac{Itm_{\text{эк}}}{96\,500}, \quad (3.3)$$

где I — ток, А; t — время, с; $m_{\text{эк}}$ — молярная масса химического эквивалента; 96 500 — число Фарадея.

В реальных условиях проведения электролиза веществ на электродах выделяется меньше, чем можно ожидать, основывая-

ясь на законах Фарадея. Поэтому расчеты масс веществ, выделяющихся на электродах, ведут, учитывая выход по току:

$$\eta_{\text{ток}} = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{практ}}} 100, \quad (3.4)$$

где $\eta_{\text{ток}}$ — практический выход по току; $Q_{\text{теор}}$ — количество электричества (Кл), необходимое для выделения данной массы вещества, рассчитанное по законам Фарадея; $Q_{\text{практ}}$ — количество электричества, реально израсходованное на процесс электролиза. $Q_{\text{теор}}$ всегда меньше, чем $Q_{\text{практ}}$

Количество электричества Q равно произведению тока I в амперах на время t в секундах, т. е.:

$$Q = It. \quad (3.5)$$

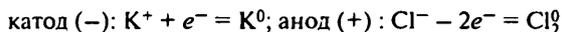
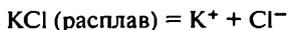
Необходимость больших затрат электричества на выделение данной массы вещества по сравнению с расчетным объясняется различными причинами, в том числе с нагреванием раствора, перенапряжением и др.

Электролиз проводят в *электролизерах* — приборах или агрегатах (последнее — в промышленных условиях). Электролизер состоит из анода, катода, внутренней и внешней цепи. *Анод* в электролизере заряжен *положительно*, *катод* — *отрицательно*. По характеру участия анода в процессах электролиза различают инертные и активные аноды.

Активным называется анод, материал которого окисляется в процессе электролиза.

Инертные аноды являются только *проводниками* электрического тока. Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

Расплавы ряда соединений (солей, оксидов) проводят электрический ток, поэтому их можно подвергать электролизу. При электролизе расплавов солей электрохимические процессы протекают относительно просто, но для их осуществления необходима большая затрата энергии. Однако электролиз расплавов реализуют в промышленности, так как некоторые вещества можно получить только электролизом расплавов (фтор, алюминий и др.). Рассмотрим электролиз расплавов на примере расплава хлорида калия.



3.5.2. Электролиз водных растворов

Особенность электролиза водных растворов электролитов связана с тем, что на электродах всегда присутствует смесь частиц, способных восстанавливаться или окисляться, поэтому необходимо знать, какая из частиц будет участвовать в электродном процессе, а какая — нет.

Правила, лимитирующие последовательность восстановления катионов на катоде

1. *Из смеси катионов на катоде легче восстанавливается тот, который имеет больший положительный стандартный электродный потенциал.*

Это правило общее, но оно может нарушаться из-за наличия перенапряжения, которое необходимо учитывать в каждом конкретном случае. Так, из смеси катионов цинка, железа и меди первоначально восстанавливается катион меди, затем катион железа и в последнюю очередь — катион цинка (*проверьте это утверждение по ряду напряжений*).

Из водных растворов солей металла, начиная с марганца и металлов, стоящих в ряду напряжений правее его (электродный потенциал металла или $-1,18$ В, или положительнее его), на катоде восстанавливаются катионы металла.

Хотя стандартный электродный потенциал железа меньше нуля ($-0,44$ В), на катоде из водного раствора будут восстанавливаться катионы Fe^{2+} , а не $[\text{H}_3\text{O}]^+$, так как перенапряжение выделения катионов гидроксония очень велико за счет их малой концентрации в растворе.

2. *Если имеется смесь катионов металла с потенциалом более отрицательным чем $-1,18$ В, и катионов гидроксония, то из водного раствора восстанавливаются или молекулы воды, или катионы гидроксония.*

Из водных растворов солей нельзя получить в свободном состоянии металлы, у которых стандартный электродный потенциал отрицательнее чем $-1,18$ В н. в. э.

Правила, лимитирующие последовательность окисления анионов на аноде

1. *Анионы окисляются на аноде в порядке приведенного ряда: I^- , S^{2-} , Br^- , Cl^- , OH^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т. д. \longrightarrow окисление аниона затрудняется*

2. *Из смеси бескислородного аниона (кроме фторид-аниона) и аниона гидроксида OH^- на аноде окисляется бескислородный анион.*

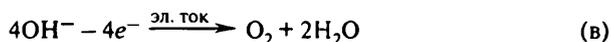
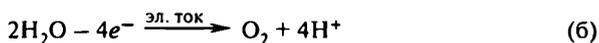
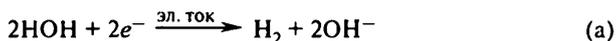
Из смеси анионов Cl^- и OH^- окисляется анион хлора.

3. Из смеси ионов гидроксида и кислородсодержащего аниона или фторид-иона на аноде окисляются или ионы OH^- , или молекулы воды.

Так, из смеси OH^- и CO_3^{2-} окисляются анионы гидроксида или молекулы воды. В дополнение к изложенным правилам необходимо учитывать следующие сведения.

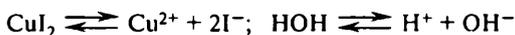
Если электролизу подвергается соль сильного основания и сильной кислоты, то концентрация H^+ и OH^- очень мала, тогда на аноде вместо ионов OH^- окисляются молекулы воды, а на катоде восстанавливаются молекулы воды вместо катионов гидроксония (водорода).

При написании уравнений электролиза необходимо использовать суммарные уравнения восстановления (а) и окисления (б) воды, а также окисления ионов OH^- (в):



Рассмотрим примеры химизма электролиза водных растворов солей.

Электролиз водного раствора иодида меди(II) на угольных электродах. Эта соль гидролизует (как соль слабого основания и сильной кислоты; среда раствора — кислая, угольный электрод — инертный):



катод (-): H^- и Cu^{2+} (восстанавливаются Cu^{2+}): $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$

анод: OH^- , I^- , H_2O (окисляются I^-): $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$

суммарно: $\text{CuI}_2 \xrightarrow{\text{эл. ток}} \text{Cu} + \text{I}_2$ (вода делает ионы подвижными)

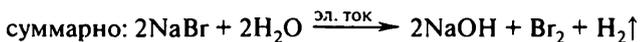
Электролиз водного раствора иодида натрия на угольных электродах. Угольные электроды инертны, иодид натрия — соль сильной кислоты и сильного основания, поэтому среда нейтральна:



катод (-): Na^+ , H^+ , H_2O (восстанавливаются молекулы воды):

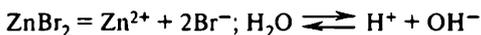
$2\text{HON} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (на катоде накапливаются OH^- , т. е. щелочь)

анод (+): OH^- , Br^- , H_2O (окисляются ионы Br^-): $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$



Электролиз сильных кислот и щелочей протекает аналогично электролизу водных растворов фторидов и кислородсодержащих солей щелочных металлов: электролизу подвергается вода, а названные соединения создают электрическую проводимость среды.

Электролиз водного раствора бромида цинка на цинковых электродах. Анод из цинка в данных условиях является *активным*:



катод (–): $[\text{Zn}], \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}, \text{Zn}^{2+}$ (восстанавливаются Zn^{2+} ; перенапряжение восстановления H^+ на Zn больше, чем для Zn^{2+}): $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}^0$

анод (+): $[\text{Zn}], \text{OH}^-, \text{Br}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{Zn}^0$ (окисляется Zn^0): $\text{Zn}^0 - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$

суммарно: масса анода переходит на катод.

Электролиз солей на активных анодах составляет основу *гальванотехники*, осуществляющей процессы электролитического осаждения металлов на металлические или неметаллические изделия. Гальванотехника включает в себя гальванопластику и гальваностегию.

Гальванопластика — получение точных металлических копий электролитическим осаждением металла на металлическом или неметаллическом оригинале. Применяют при создании произведений искусства.

Гальваностегия — нанесение покрытия на металлическое или неметаллическое изделие электролитическим осаждением металла. Ее используют как способ создания предметов искусства, а также для защиты различных изделий от коррозии. Электролиз солей на активных анодах является эффективным методом очистки металлов от примесей, что позволяет получать металлы высокой чистоты, например получение рафинированной меди.

Электролиз широко используется в строительной индустрии. Он применяется для образования защитных пленок на металлических поверхностях машин, арматуры и др. С помощью электролиза получают изделия, обладающие высокими эстетическими и эксплуатационными свойствами, что важно для различных производств, в том числе и строительства.

Электрохимические производства при нерациональной их организации могут нанести вред природной окружающей среде за счет выброса в нее сточных вод. Эти выбросы, содержащие большое количество солей тяжелых и других металлов, негативно воздействуют на природные экологические процессы.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите катион, который будет первым восстанавливаться на катоде: Pb^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Ответ обоснуйте.

2. Поясните, чем активные аноды отличаются от инертных.

3. Обоснуйте экономическую целесообразность применения электролиза расплавов.

4. Напишите уравнения, характеризующие электролиз водных растворов бромида калия, нитрита кальция, хлорида цинка на угольных электродах, а также нитрата серебра на серебряных электродах.

5. Приведите два обоснованных примера использования электролитических процессов в строительной индустрии.

3.6. Коррозия металлов

3.6.1. Основные понятия. Виды коррозии металлов

«Коррозия» означает «разрушение», «разъедание», процесс, идущий с образованием новых веществ, которые отличаются от исходных. Коррозия широко распространена в природе. Ей подвергаются металлы, изделия из них, различные горные породы, бетон и т. д.

Самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс взаимодействия металлов с агрессивными факторами среды, при котором сильно изменяются физико-химические и механические свойства металлов, сплавов на их основе и изделий из них, называется *коррозией металлов*.

С точки зрения круговорота веществ коррозия металлов — явление *позитивное*. За счет ее происходит возвращение металлов в состав химических соединений, что делает возможным их использование в процессе обмена веществ в различных организмах и т. д. С позиций хозяйственной деятельности человека коррозия металлов — *негативное* явление, так как наносит огромный экономический ущерб. Человечество вынуждено нести *прямые* и *косвенные* затраты, преодолевая последствия коррозии.

Прямые затраты включают стоимость текущего и капитального ремонта машин, оборудования и коммуникаций, вышедших из строя из-за коррозии. Сюда входят и затраты на антикоррозионную защиту.

Косвенные затраты — экономические потери, связанные с простоем оборудования, преодолением аварийных ситуаций, ухудшением экологической обстановки и др. Эти затраты велики и трудно поддаются подсчету. Примерные расчеты показали, что в США на преодоление затрат, связанных с коррозией металлов, расходуется около 100 млрд долларов ежегодно.

Условия среды крайне разнообразны, поэтому процессы разрушения металлов многообразны. Коррозию подразделяют на виды по разным признакам. По характеру среды, в которой протекает разрушение металлов, выделяют *газовую, почвенную, морскую, речную, атмосферную* и другие виды коррозии. По реакции среды коррозию подразделяют на *кислотную, щелочную* и коррозию в *нейтральных средах*. Особенности коррозионных поражений позволяют выделить *сплошную* и *местную* коррозию (рис. 3.4). Особенно опасна местная коррозия, которая подразделяется на *поверхностную, пятнистую, язвенную, точечную, или питтинговую, ножеевую* и др. Точечная коррозия наиболее опасна, так как при небольших потерях массы металла происходит значительное ухудшение его физико-механических свойств. Среди разновидностей коррозии большое значение имеют *биокоррозия, коррозия под напряжением (коррозионное растрескивание), электрокоррозия, эрозионная (коррозия при трении), щелевая и кавитационная* коррозия. Особую роль в природе играют *химическая и электрохимическая* коррозия, различающиеся по механизму протекающих процессов.

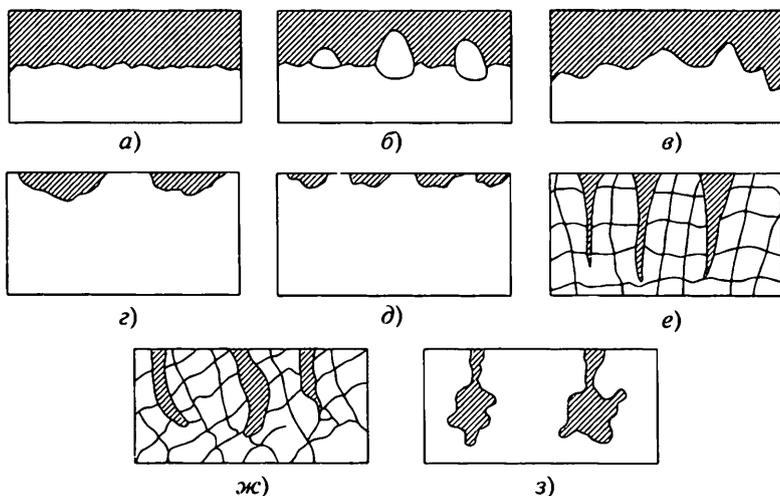


Рис. 3.4. Схемы, иллюстрирующие виды коррозии по характеру поражений:

- а* — сплошная равномерная; *б* — сплошная структурно-избирательная; *в* — сплошная неравномерная; *г* — пятнистая; *д* — язвенная; *е* — транскристаллитная питтинговая; *ж* — межкристаллитная питтинговая; *з* — подповерхностная структурно-избирательная

3.6.2. Химическая коррозия в строительстве

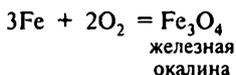
Химическая коррозия — разрушение металлов или сплавов, при котором атомы металлов отдают электроны частицам окислителей в одном акте, без посредников.

Металлы корродируют по химическому механизму там, где невозможно возникновение и протекание электрического тока. Эти условия характерны для газовых сред при высоких температурах либо для неполярных растворителей при полном отсутствии воды.

Химическую коррозию подразделяют на следующие виды.

1. **Коррозия в жидкостях-неэлектролитах**, реализующаяся в металлических емкостях для хранения нефтепродуктов или органических растворителей, применяемых в строительстве.

2. **Газовая коррозия** — коррозия, протекающая на границе раздела «металл—газ» при высоких температурах. Например, в двигателях строительных машин. Для сплавов железа химизм газовой коррозии можно выразить суммарным уравнением



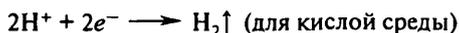
3.6.3. Электрохимическая коррозия в строительстве

В природных условиях одним из важнейших факторов окружающей среды является вода — полярный растворитель, создающий электропроводную среду, способствующую возникновению условий для протекания электрохимических реакций, лежащих в основе электрохимической коррозии металлов.

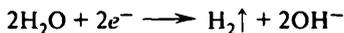
Электрохимической называется коррозия, при протекании которой процессы окисления (*анодные реакции*) и процессы восстановления (*катодные реакции*) пространственно разделены, за счет чего в системе возникает *электрический ток*.

При электрохимической коррозии возникают короткозамкнутые необратимые микрогальванические элементы, в которых возникает электрический ток. На катодных участках восстанавливаются *деполяризаторы* — ионы или молекулы окислителей. Деполяризаторами могут быть *молекулы воды, кислорода и катионы гидроксония* H_3O^+ (условно обозначают H^+). По виду деполяризатора электрохимическая коррозия подразделяется на коррозию с водородной, кислородной, кислородно-водородной деполяризацией.

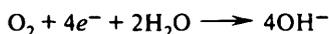
Водородная деполяризация протекает по схеме:



В нейтральной или щелочной среде она осуществляется за счет восстановления молекул воды:



Кислородная деполяризация идет по схеме:



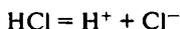
Она реализуется в растворах, содержащих молекулярный кислород; среда может быть как нейтральной, так и щелочной.

Во многих случаях при коррозии в водных нейтральных и щелочных средах реализуется **кислородно-водородная** деполяризация, в которой участвуют молекулы кислорода и воды. Рассмотрим примеры электрохимической коррозии металлов.

Коррозия чугуна в соляной кислоте. В чугуне имеются частицы цементита Fe_3C , которые по отношению к другим частям поверхности металла заряжены положительно (катодные участки). Участки, состоящие из чистого железа, заряжены отрицательно (анодные участки). Возникают микрогальванические элементы:



Соляная кислота диссоциирует и создает кислую среду:



Процесс протекает с водородной деполяризацией:

катод (примеси) (+): $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$; анод (-): $(\text{Fe}) \text{Fe}^0 - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$
суммарно:

а) в ионном виде: $2\text{H}^+ + \text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$;

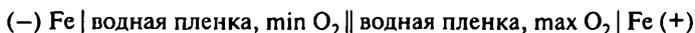
б) в молекулярном виде: $2\text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

Кислотная коррозия в строительстве наблюдается при травлении металлов (подготовке для использования в строительных конструкциях) или под воздействием кислотных дождей.

Атмосферная коррозия металлов. В атмосфере содержатся кислород, вода, диоксид углерода. Кроме этого, в качестве примесей воздух может содержать диоксид серы, сероводород и оксиды азота. За счет колебаний температуры воздуха на поверхности стальных изделий происходит конденсация паров воды, образуется пленка жидкости, в которой растворяются различные примеси, содержащиеся в воздухе.

На поверхности металла из-за неравномерной аэрации возникают **анодные** и **катодные** участки: на периферии водной пленки кислорода больше, поэтому там появляются **катодные** участки (кислород оттягивает электроны от поверхностных атомов металла, что приводит к появлению **положительного** заряда на

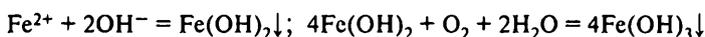
этой части поверхности). В местах меньшей концентрации кислорода (в центре, под водной пленкой) поверхность заряжается *отрицательно* (относительно катодных участков); эта часть поверхности становится *анодом*, т. е. возникают микрогальванические элементы:



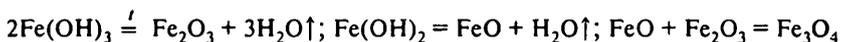
Схематически процессы, протекающие при атмосферной коррозии (без учета наличия в водной пленке растворенных кислотных оксидов), можно охарактеризовать так:



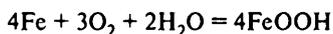
В растворе протекают реакции



При высыхании (при повышении температуры под действием Солнца) возможно протекание реакций:



В общем виде коррозию железа в атмосфере, водных солевых нейтральных и щелочных средах можно описать уравнением



При атмосферной коррозии возможны процессы и с водородной деполаризацией, так как в водной пленке присутствует угольная кислота (возможно наличие сернистой, сероводородной, азотистой и азотной кислот). Поэтому в продуктах коррозии железа в атмосфере возможно наличие карбоната железа(II), сульфита, сульфата и других солей.

Особенности коррозии стальной арматуры в бетонах.

Коррозия стальной арматуры в бетонах по химизму близка к таковой в атмосфере или в водных солевых растворах. Бетоны — пористые тела, заполненные поровой жидкостью. Вещества, образующие бетон, например алит, подвергаются гидролизу с образованием гидроксида кальция, за счет чего поровая жидкость в бетонах сильнощелочная (рН колеблется от 9,5 до 12,5). В бетоне нет быстрого отвода продуктов коррозии и высокой аэрации раствора, так как он является механической преградой свободному доступу воздуха, чем снижает скорость коррозии. Но воздух постоянно проникает к поверхности металла в строительных железобетонных конструкциях.

В отсутствие высокоагрессивных коррозионных компонентов (хлорид-ионов и др.) сталь может пассивироваться поровой жид-

костью. Однако в настоящее время для повышения технологических и эксплуатационных свойств в бетоны вводят различные добавки, способствующие стимуляции коррозии. Кроме этого, разработаны новые виды вяжущих, сокращающие расход цемента, которые не обеспечивают условия пассивации стали. Химизм коррозии стальной арматуры в бетонах описывается практически так же, как и атмосферной коррозии.

3.6.4. Количественные критерии оценки коррозии металлов

Основным количественным критерием оценки коррозионных процессов на металлах является скорость коррозии, которая выражается в различных единицах. Одной из единиц скорости коррозии ρ является $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ [вместо кг можно использовать г ; вместо м^2 — см^2 или дм^2 , а вместо часа — сутки].

Скорость коррозии определяют и как потерю массы тогда, когда продукты коррозии легко отделяются от пораженного объекта, или как прирост массы объекта, если продукты коррозии по каким-то причинам практически невозможно отделить от изучаемого объекта:

$$\rho = \Delta m / (St), \quad (3.6)$$

где Δm — изменение массы; S — поверхность; t — время в соответствующих единицах. При необходимости в формулу вводят нужные коэффициенты для пересчета в единую систему единиц.

Скорость коррозии можно выражать в $\text{мм}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, т. е. рассчитывают объем металла, превратившегося в продукты коррозии за год на 1 м^2 поверхности. Следует отметить, что характеристика коррозии по изменению массы образцов далеко не всегда является достаточной. Бывают случаи, когда потеря (увеличение) массы объекта невелика, а он потерял все свои полезные физико-механические свойства (например, прочность) за счет питтинговой коррозии. Поэтому наряду с измерениями масс (гравитационные исследования) производят визуальную оценку состояния корродирующего объекта.

Степень влияния различных факторов на скорость коррозии оценивают с помощью разных показателей, важнейшими среди которых являются защитный (ингибиторный) эффект (γ , раз) и защитное действие (z , %), которые рассчитывают по формулам

$$\gamma = \rho / \rho_0; \quad (3.7)$$

$$z = [(\rho - \rho_0) / \rho_0] \cdot 100; \quad (3.8)$$

где ρ_0 — скорость коррозии в среде без добавок; ρ — скорость коррозии в среде с добавками (в отсутствие воздействующего фактора).

3.6.5. Защита металлов от коррозии

Коррозия наносит большой ущерб хозяйственной деятельности человека, что делает необходимым разработку способов защиты металлов и изделий из них от коррозии. Условия, в которых происходит коррозия, разнообразны, поэтому нет универсального способа защиты металлов. Рассмотрим важнейшие направления антикоррозионной защиты.

Создание материалов, устойчивых к коррозии в данной среде. При эксплуатации стальные трубы в водопроводной сети подвергаются коррозии. В некоторых узлах стальные детали можно заменить деталями, изготовленными из полиэтилена, который является достаточно стойким материалом. Этот метод далеко не всегда применим, так как коррозионно-стойкий материал может быть либо дорогим, либо редким.

Изменение состава агрессивной среды. Суть этого направления борьбы с коррозией состоит в том, что в среду добавляют вещества, изменяющие ее агрессивность, либо эту среду заменяют целиком. Одним из способов изменения состава среды является введение ингибиторов коррозии металлов.

Ингибиторы — вещества, введение небольших количеств которых значительно уменьшает скорость коррозии, не ухудшая или улучшая физико-механические свойства металлов или их сплавов.

Ингибиторы иначе называют *замедлителями*. Замедлители коррозии вводят в агрессивную среду в небольших количествах. В настоящее время изучено большое число химических соединений в качестве ингибиторов коррозии металлических изделий и конструкций. Было показано, что сильно уменьшать скорость разрушения металлов могут как отдельные вещества, так и смеси веществ. Так, нитрит натрия, дихромат калия и пикриновая кислота значительно замедляют скорость коррозии стали в водных растворах хлорида натрия. Однако полного торможения коррозионного процесса в присутствии этих соединений не наблюдается. Если в агрессивную среду ввести смесь дихромата калия и ализаринового масла, то защитное действие этой смеси оказывается бóльшим, чем одного дихромата калия.

По характеру воздействия на скорость коррозии ингибиторы подразделяют на группы. Одной из важнейших групп замедлителей коррозии являются пассиваторы.

Ингибиторы, переводящие металл в пассивное состояние (коррозия практически не протекает, но термодинамически возможна), называются *пассиваторами*.

К пассиваторам относятся многие окислители (нитрит натрия, дихромат калия, пикриновая кислота и др.).

Существуют *ингибиторы адсорбционного* действия, которые тормозят коррозионные процессы за счет адсорбции этих веществ на поверхности металла. Ими являются ализариновое масло, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и др.

Существуют и другие классы ингибиторов. Применение ингибиторов экономически выгодно, но не всегда возможно, так как они способны загрязнять окружающую среду. Их можно применять только в замкнутых системах.

Изоляция поверхности металла от окружающей среды. Это направление находит наиболее широкое применение. Оно основано на том, что на поверхность металла наносят вещество, защищающее его от коррозии. Методы изоляции поверхности металлов сложны и многообразны. Рассмотрим некоторые из них.

1. *Физические методы.* Поверхность металла защищают смазками, лаками, красками, эмалями, полимерными покрытиями и металлами.

Нанесение одного металла на поверхность другого методом распыления называется *металлизацией*. Распылением реализуют алитирование (наносит расплав алюминия) и др.

2. *Физико-химические методы.* Поверхность защищаемого металла покрывают другим металлом, используя электролиз. Так осуществляют *меднение, хромирование, цинкование, лужение* (покрытие оловом), *никелирование* и др. Металлические покрытия бывают анодными и катодными.

Анодными называют металлические покрытия в случае, если основной металл покрывают более активным металлом. К ним относят цинкование на железе. При нарушении целостности покрытия конструкция не разрушается до тех пор, пока полностью не разрушится слой цинка (*почему?*).

Катодными называют покрытия, если основной металл изолируют менее активным металлом (стандартный электродный потенциал основного металла более отрицателен, чем у металла, которым покрывают конструкцию).

В этом случае эффективная защита реализуется только до тех пор, пока покрытие не нарушено. В случае появления дефектов в покрытии начинается усиленная коррозия основного металла.

3. *Химические методы изоляции металлов.* При химической изоляции поверхности металлов защитная пленка образу-

ется за счет химических реакций (фосфатирования, оксидирования и др.).

Оксидирование — получение защитных пленок, состоящих из оксидов, за счет окисления поверхности металлов различными окислителями.

К оксидированию относят *воронение* стали (ее нагревают на воздухе и на поверхности образуется оксидная пленка синевато-фиолетового цвета).

Фосфатирование — получение защитных фосфатных пленок при взаимодействии металлов с кислыми фосфатами цинка или марганца(II). Фосфатирование чистой фосфорной кислотой не производят, так как в этом случае происходит сильное травление поверхности металла и эффективных защитных пленок не образуется. В большинстве случаев оксидные и фосфатные пленки малоэффективны, поэтому фосфатирование и оксидирование применяют для защиты металлов либо в межоперационный период изготовления конструкций, либо в период подготовки поверхности металла перед нанесением других покрытий. Эффективность фосфатирования резко возрастает, если в состав фосфатной пленки ввести ингибиторы коррозии металлов. Так, введение в состав фосфатных пленок комплексонов, нитрита натрия, дихромата калия и пикриновой кислоты в десятки раз увеличивает защитные свойства получаемых покрытий.

4. Смешанные методы формирования защитных пленок.

Сущность этого метода состоит в том, что сначала защитная пленка формируется химическим методом (оксидированием и фосфатированием), а затем на нее наносят краски, лаки, смазки (в этом случае фосфатирование используется как способ подготовки поверхности). Применение фосфатирования эффективно потому, что нет необходимости удалять ржавчину механическим путем: она преобразуется в соединения, создающие защитную пленку. Кроме того, фосфатированная поверхность способствует более прочному соединению (адгезии) лакокрасочного покрытия с металлом. Если в состав фосфатной пленки ввести ингибитор, то эффективность смешанного покрытия значительно возрастает.

Электрохимическая защита и использование протекторов. Электрохимическая защита металлических конструкций состоит в их поляризации. Различают катодную и анодную защиту.

Катодная защита — поляризация конструкции катодным током: на конструкцию от внешнего источника подают потенциал более отрицательный, чем стационарный для металла.

В катодной защите конструкция является катодом и не подвергается коррозии. Недостаток метода — выделение молекулярного водорода, растворяющегося в металле, что приводит к уменьшению его прочности за счет водородного растрескивания.

Анодная защита — поляризация конструкции анодным током. На защищаемый металл подается потенциал более положительный, чем стационарный потенциал его коррозии. Анодная защита не имеет недостатков, присущих катодной защите, но ее можно применять только для металлов, способных к пассивации в данных условиях. Кроме того, необходимо строго следить за величиной подаваемого потенциала, так как металл может перейти в транспассивное (коррозионно-активное) состояние.

Применение протекторов аналогично катодной защите.

Протектор — более активный металл, чем металл конструкции, присоединенный к ней проводником; материал протектора является анодом, а конструкции — катодом; пока протектор не разрушится, конструкция не будет подвергаться коррозии.

Роль протектора может играть кусок цинка (анод), соединенный с корпусом судна (катод).

В строительной индустрии применяются практически все рассмотренные направления и способы защиты металлических конструкций, арматуры и строительных машин, но в разной степени. Применение разных способов антикоррозионной защиты делает экономику строительства более эффективной, позволяет снизить негативное воздействие деятельности человека на биосферу.

3.6.6. Влияние коррозионных процессов, характерных для строительства, на окружающую среду

Продукты коррозии загрязняют природную окружающую среду. Производственная деятельность, связанная с использованием защиты металлических конструкций и оборудования, применяемого в строительстве, загрязняет окружающую среду. Получение положительного экономического эффекта за счет применения защиты от коррозии металлов может сопровождаться загрязнением внешней среды, и отрицательный эффект от этого может быть большим, чем полученная экономическая выгода. Это необходимо учитывать при разработке и применении методов защиты металлов в строительстве. В современных условиях нужно учитывать то, что в связи с интенсификацией хозяйственной деятельности, в том числе и в сфере строительства, по-

являются новые виды коррозионных поражений за счет попадания в окружающую среду несвойственных ей химических соединений. Возникает цепочка процессов:

Деятельность человека → Нарушение экологического равновесия → Интенсификация коррозии металлических изделий и оборудования → Загрязнение среды продуктами коррозии → Интенсификация добычи металлических руд и производства металлов → → Интенсификация выбросов пыли и газообразных загрязнителей с высокой коррозионной активностью → Новая, более сильная интенсификация коррозионных процессов → ...

Эта цепочка бесконечна. Она является одной из причин усиления экологического кризиса биосферы. Для прекращения нарастания коррозионных процессов необходима разработка комплекса мероприятий, позволяющих максимально минимизировать поступление различных загрязнителей в окружающую среду с тем, чтобы она была менее агрессивной по отношению к коррозии металлов и изделий из них. Нужно разрабатывать экологически целесообразные способы борьбы с коррозией. Антикоррозионные мероприятия необходимо сочетать с системой мероприятий, оптимизирующих производственную деятельность на любых производствах, в том числе и в строительстве.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему коррозию относят к окислительно-восстановительным процессам; приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих роль коррозии в строительстве.

2. Назовите известные вам виды коррозии металлических изделий по характеру коррозионных поражений; приведите соответствующие примеры, характерные для строительной индустрии.

3. Поясните, чем электрохимическая коррозия отличается от химической коррозии; приведите примеры этих видов коррозии в строительстве.

4. Рассчитайте массу железа, превратившегося в продукты коррозии, если скорость коррозии составляет $1,1 \text{ мм}/(\text{мм}^2 \cdot \text{год})$ на поверхности конструкции в 1000 м^2 в течение 5 лет ($\rho_{\text{Fe}} = 7,8 \text{ г/см}^3$). *Ответ:* 4,29 кг.

5. Докажите необходимость разработки мер по защите металлических изделий от коррозии в строительстве.

6. Назовите известные вам направления защиты металлов от коррозии, приведите соответствующие примеры для строительства.

7. Приведите два примера коррозии стальной арматуры в бетоне и порекомендуйте средства защиты от коррозии для конкретных ситуаций.

8. Поясните на двух обоснованных примерах воздействие коррозии в строительстве на природные экологические процессы.

Глава 4

СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

4.1. Кальций и магний

в системе химических элементов.

Их оксиды и гидроксиды

4.1.1. Магний и кальций: химические элементы и простые вещества

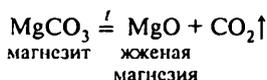
В строительной химии большую роль играют соединения кальция и магния. Это связано с большой распространенностью соединений этих химических элементов и доступностью разработки их месторождений.

Кальций Ca и магний Mg находятся в группе IIA (магний в третьем, кальций — в четвертом периоде). Они имеют достаточно большой радиус атома, и на внешнем слое электронной оболочки их атомов содержится два электрона, поэтому они химически очень активны и в природе содержатся только в виде химических соединений. Кальций активнее, чем магний, и в свободном состоянии его хранят в керосине. Магний окисляется кислородом воздуха и покрывается прочной плотной пленкой оксида, предотвращающей его окисление.

Кальций и магний образуют оксиды и гидроксиды основного характера, при этом основность соединений кальция выражена сильнее, чем у магния.

4.1.2. Оксиды магния и кальция

Оксид магния (жженая магнезия) MgO — твердое белое аморфное или кристаллическое вещество. Типичный основной оксид. *Напишите уравнения его взаимодействия с серной кислотой (оксид в избытке), оксидом алюминия и диоксидом кремния.* Применяется в строительстве как магнезиальное вяжущее. Получают разложением магнезита при высоких температурах:



Оксид кальция CaO (негашеная известь, кипелка) — твердое белое аморфное или кристаллическое вещество. Типичный основной оксид. Бурно реагирует с водой, выделяя большое количество теплоты (смесь кипит, отсюда и название — кипелка):



(Напишите уравнения реакций взаимодействия оксида кальция с азотной кислотой, диоксидом кремния и алюминия.)

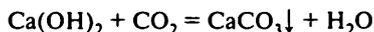
Оксид кальция получают разложением разных форм кальцита — карбоната кальция. В строительстве оксид кальция используют для получения гашеной извести. При работе с кипелкой нужно соблюдать правила техники безопасности и не допускать попадания пыли, им образованной, на открытые участки тела и в дыхательные пути, так как могут проявиться как термические, так и химические ожоги (продукт реакции — гидроксид кальция является едкой щелочью).

4.1.3. Гидроксиды магния и кальция

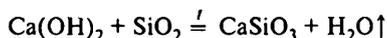
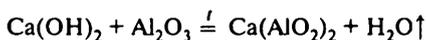
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ — твердое бесцветное или белое аморфное, нерастворимое в воде вещество, электролит средней силы. Основание. Взаимодействует с кислотами и разлагается при нагревании. *(Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксида магния с соляной кислотой (2 варианта) и разложения.)* Гидроксид магния получают взаимодействием соли с щелочью. Самостоятельного применения в строительстве не имеет.

Гидроксид кальция (гашеная известь) — твердое белое аморфное вещество, малорастворимое в воде, сильный электролит, щелочь. Химическая активность больше, чем у гидроксида магния, поэтому он обладает большим спектром химических свойств: он диссоциирует, реагирует с кислотными и амфотерными оксидами, кислотами, вступает в реакцию карбонизации.

Карбонизация — взаимодействие гашеной извести с углекислым газом (1 моль щелочи реагирует с 1 моль газа):



Эта реакция имеет огромное значение в строительстве: в результате ее происходит упрочнение искусственного цементного камня. Велика роль взаимодействия гашеной извести с диоксидом кремния и оксидом алюминия:



Взаимодействие гидроксида кальция с гидрокарбонатами кальция и магния применяется при водоумягчении (см. 4.4).

(Напишите уравнения взаимодействия $Ca(OH)_2$ с углекислым газом, находящимся в большом избытке, а также с хлоридом бария, дигидрофосфатом кальция.)

Гашеная известь — важнейшее известковое вяжущее (см. гл. 5). Получают гидроксид кальция при взаимодействии оксида кальция с водой (см. 4.1.2, свойство 2).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, кальций или магний является более активным. Обоснуйте свой ответ на основе теории строения атомов.

2. Поясните, почему оксид магния не реагирует с водой, а оксид кальция — реагирует.

3. Поясните, почему свойства гидроксида кальция более многообразны, чем таковые для гидроксида магния.

4. Поясните, что такое карбонизация и какова ее роль в строительстве.

5. Приведите обоснованные примеры, иллюстрирующие применение оксидов и гидроксидов кальция и магния в строительстве.

4.2. Соли магния и кальция

4.2.1. Соли магния

Для магния характерно большое многообразие солей, среди которых наибольшее значение в строительстве имеют карбонаты, хлориды, сульфаты.

Земная кора содержит залежи доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ и магнезита $MgCO_3$, являющиеся сырьем для получения жженой магнезии MgO и жженого доломита $MgO \cdot CaO$ (*напишите уравнения реакций разложения магнезита и доломита*).

Природные воды содержат гидрокарбонат магния $Mg(HCO_3)_2$, обуславливающий временную магниевую жесткость воды.

Сульфат магния $MgSO_4$ содержится в природных водах, обуславливая постоянную магниевую жесткость. Он входит в состав минерала каинита $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

Хлорид магния $MgCl_2$ содержится в природных водах, обуславливая постоянную магниевую жесткость, он входит в состав карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Кроме негативного значения, связанного с жесткостью, хлорид магния является основой магнезиального вяжущего (см. гл. 5).

Гидроксохлорид магния $(MgOH)Cl$ — основной хлорид магния, продукт твердения смеси хлорида, оксида магния и воды, искусственный камень, применяемый в строительстве.

4.2.2. Соли кальция

Соли кальция распространены в земной коре и природных водах и широко используются в строительстве. Рассмотрим наиболее важные из этих солей.

Кальцит — общее название разных природных модификаций карбоната кальция CaCO_3 . В земной коре он образует и кристаллические (*мрамор, исландский шпат*), и аморфные (*известняк, мел*) модификации. Все они широко применяются в строительстве.

Мрамор является прекрасным отделочным материалом, применяют его и в скульптуре при архитектурной отделке зданий. Мел используют для побелки разных поверхностей, а известняк в виде естественного камня применяют непосредственно как строительный материал (Москва белокаменная была построена из известнякового камня). Кроме этого, известняк и мел подвергают обжигу, получая кипелку CaO , которая является сырьем для получения известковых вяжущих (см. гл. 5). Особенностью карбоната кальция (как и карбоната магния) является его реакция с водным раствором углекислого газа, приводящая к разрушению монолита камня, а также к формированию карбонатной жесткости воды:



(Напишите соответствующее уравнение для карбоната магния.)

Сульфат кальция CaSO_4 в земной коре существует в форме природного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Природный гипс является сырьем для получения гипсовых вяжущих: из него получают строительный гипс и экстрих-гипс (см. гл. 5).

Силикаты кальция рассмотрены в гл. 4.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему соединения кальция и магния применяются в строительстве (приведите два обоснованных примера).
2. Докажите, что для хлорида магния в строительстве присущи и позитивная, и негативная роль.
3. Поясните, что такое кальцит, и обоснуйте применение его в строительстве.

4.3. Жесткость природных вод

Природные воды содержат в своем составе различные примеси. Человек в своей деятельности использует пресную воду (содержит в своем составе менее 0,1% хлоридов). Но любая природная вода всегда содержит в себе различные растворимые соли, поступающие в нее за счет растворения и процессов химического выветривания. Под воздействием водных растворов углекислого и сернистого газов на природные карбонаты (в основном

кальция и магния) в воду поступают гидрокарбонаты и гидросульфиты двухвалентных металлов. Гидросульфиты окисляются и превращаются в гидросульфаты, которые могут превращаться в сульфаты. Растворимые соли двухзарядных катионов делают воду жесткой.

Жесткостью воды называют наличие в ней растворимых солей кальция, магния и некоторых металлов в двухвалентном состоянии (железа и др.).

Различают общую ($J_{\text{общ}}$), временную ($J_{\text{вр}}$) и постоянную ($J_{\text{пост}}$) жесткость воды.

Общая жесткость является суммой *постоянной и временной жесткости* и определяется по формуле

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{вр}} + J_{\text{пост}}. \quad (4.1)$$

Временная (карбонатная) жесткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, которые при нагревании разлагаются на нерастворимые карбонаты, воду и углекислый газ.

Жесткость удаляется при нагревании, поэтому называется временной. Ее называют также карбонатной, так как она обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов.

Постоянная (некарбонатная) жесткость обусловлена содержанием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния (CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2).

Постоянная жесткость воды возникает за счет растворения в воде солей кальция и магния при их контакте с породой. Появление *временной жесткости* связано с карбонатным разрушением горных пород за счет реакций между карбонатами и водным раствором углекислого газа. Рассмотрим этот процесс на примере формирования магниевой временной жесткости:



Если содержание углекислого газа CO_2 превысит его равновесную концентрацию, то образуются гидрокарбонаты кальция и магния.

Избыточное количество диоксида углерода над равновесным количеством называется **агрессивной углекислотой**.

Жесткость подразделяют по металлу, соль которого ее обуславливает, т. е. выделяют кальциевую и магниевую жесткость. При химическом водоумягчении кальциевую и магниевую жесткость можно удалить разными реагентами. Сумма кальциевой и магниевой жесткости равна общей жесткости воды:

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{Mg}} + J_{\text{Ca}}. \quad (4.2)$$

Количественно жесткость определяется числом ммоль-экв/л. $J_{\text{общ}} = 8$ ммоль-экв/л означает, что в 1 л воды содержится 8 ммоль-экв катионов кальция или магния, или соответствующих солей.

Природные воды по значению жесткости подразделяют на:

- 1) *мягкие* — $J_{\text{общ}} < 4$ ммоль-экв/л;
- 2) *среднежесткие* — $6 < J_{\text{общ}} < 12$ ммоль-экв/л;
- 3) *жесткие* — $J_{\text{общ}} > 12$ ммоль-экв/л;
- 4) *очень жесткие* — $J_{\text{общ}} > 18$ ммоль-экв/л.

Жесткость воды отрицательно влияет на ее свойства, что негативно проявляется в технологических процессах строительства. Так, в котлах и трубопроводах системы отопления, водопровода и канализации образуется накипь, снижающая теплопроводность труб парового отопления, уменьшающая просвет между стенками труб, что интенсифицирует коррозию металлического оборудования. Осадки нерастворимых соединений кальция и магния забивают проводящие пути в двигателях строительных машин. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} реагируют с мылами, образуя нерастворимые соединения, что повышает расход мыла и ухудшает свойства тканей, применяемых в строительстве. Все это делает необходимым устранение жесткости воды, т. е. водоумягчение.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, что такое жесткость воды, и назовите ее виды.
2. Поясните, как формируется временная и постоянная жесткость воды, и назовите их принципиальное отличие.
3. Рассчитайте число моль-эквивалентов солей жесткости, содержащихся в 10 м³ поливной воды, если общая жесткость 4 ммоль-экв/л.
Ответ: 40 моль.
4. Рассчитайте жесткость воды, назовите ее виды, если установлено, что в 10 л воды содержится 1,11 г хлорида кальция и 0,6 г сульфата магния.
Ответ: 1,5 ммоль-экв/л.

4.4. Водоумягчение

Процессы, при которых уменьшается жесткость природных вод, называются *водоумягчением*.

Водоумягчение, или удаление солей жесткости, является необходимым комплексом мероприятий, оптимизирующих технологические процессы в строительстве (сокращение расхода энергии, материалов и др.; увеличение сроков эксплуатации обо-

дования и т. д.). Сделать воду мягкой (не содержащей солей жесткости) можно разными методами: физическими, химическими и физико-химическими. Рассмотрим некоторые из них.

4.4.1. Физические методы

Сущность этих методов состоит в использовании физических процессов, способствующих удалению из воды солей, в том числе и солей жесткости. Ими являются различные виды перегонки, например *дистилляция* воды. В этом случае жесткость удаляется *полностью*: происходит полное обессоливание воды. Недостатком этого метода является его дороговизна.

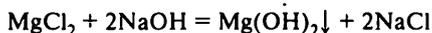
4.4.2. Химические методы

Особенность этих методов состоит в применении химических реакций, в результате которых ионы, обуславливающие жесткость, удаляются из воды.

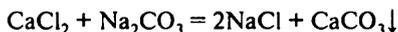
Известковый метод. В основе этого метода лежит взаимодействие солей жесткости с гашеной известью; известковым методом удаляется только *временная жесткость*:



Натронный метод. Этот метод основан на взаимодействии едкого натра с солями магния и гидрокарбонатом кальция (удаляется *магниевая и любая временная жесткость*):

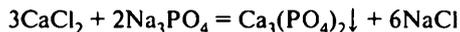


Содовый метод. Этот метод универсален: под действием соды (карбоната натрия) удаляются *все соли, обуславливающие жесткость*:



(Уравнение с хлоридом магния см. натронный метод.)

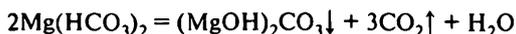
Фосфатный метод. Он также универсален: под действием фосфата натрия удаляются все соли, обуславливающие жесткость:



4.4.3. Физико-химические методы

Особенностью этих методов является осуществление физического явления, приводящего к химической реакции, за счет которой из воды удаляют соли жесткости. К ним относят 2 метода:

Термическое водоумягчение. Кипячение воды приводит к термическому разложению гидрокарбонатов (удаляется только временная жесткость):



Ионитный метод. Он универсален и основан на применении ионитов для удаления ионов, обуславливающих жесткость. Этот способ позволяет удалять общую жесткость. Возможно два варианта использования этого метода: удаляются только ионы, обуславливающие жесткость, а содержание солей (ммоль/л) не меняется (первый вариант). Второй вариант позволяет провести полное обессоливание (*физико-химическую дистилляцию*).

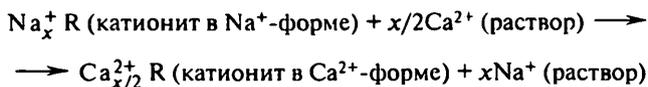
Иониты — твердые, нерастворимые в воде вещества, содержащие в своем составе «подвижные» ионы.

Подвижными называются ионы, входящие в состав твердого нерастворимого вещества и способные обмениваться на ионы, содержащиеся во внешней среде.

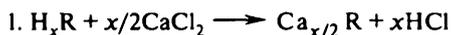
По виду подвижных ионов, содержащихся в *ионитах*, их подразделяют на аниониты и катиониты.

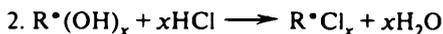
Анионит — ионит, содержащий в своем составе подвижные *анионы*. Схематически анионит можно обозначить R^*Cl_x , т. е. анионит в Cl^- -форме.

Катионит — ионит, содержащий в своем составе подвижные *катионы*. Схематически его можно обозначить H_xR , т. е. катионит в H^+ -форме. Иониты являются высокомолекулярными органическими или неорганическими веществами. Процесс водоумягчения можно выразить схемой:



Используя иониты, можно получать **дистиллированную** воду. В этом случае жесткую воду последовательно пропускают через колонки с катионитом в H^+ -форме и анионитом в HO^- -форме. Рассмотрим схему обессоливания воды, содержащей хлорид кальция:





Экономически эффективными являются термический, известковый, содовый и фосфатный методы водоумягчения. Другие методы используют в специальных технологиях производства.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, что такое водоумягчение, и обоснуйте его необходимость.

2. Напишите краткие ионные уравнения фосфатного, содового, известкового водоумягчения для сульфатов, хлоридов, гидрокарбонатов кальция и магния.

3. Напишите схемы реакций обессоливания растворов сульфата магния, нитрата и гидрокарбоната кальция.

4. Рассчитайте массу (кг) кальцинированной соды, необходимой для водоумягчения 25 м³ воды, если ее $J_{вр} = 1,5$, а $J_{пост} = 2,5$. *Ответ:* 5,3 кг.

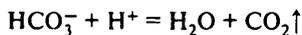
5. Рассчитайте массу накипи, образующейся при разложении гидрокарбоната кальция, содержащегося в 100 м³ воды, если временная жесткость, обусловленная наличием этой соли, составляет 2. *Ответ:* 16,2 кг.

4.5. Методы определения жесткости воды

Для удаления жесткости необходимо знать ее величину для конкретных условий. Следует отметить, что жесткость применяемой воды может в течение времени меняться. Экспериментально проводят определение временной и общей жесткости, а для постоянной — используют преобразованную формулу (4.1). Рассмотрим определение жесткости воды методом титрования.

Титрование — объемное определение концентрации растворенного вещества, когда к точно измеренному объему раствора неизвестной концентрации добавляют раствор известной концентрации при помощи мерной посуды (бюретки) до точки эквивалентности, устанавливаемую индикатором.

Определение карбонатной жесткости. Определение жесткости основано на реакции гидрокарбонатов с соляной кислотой; краткое ионное уравнение:



Суть определения состоит в том, что в колбу для титрования (коническая колба Эрленмейера) вносят определенный объем исследуемой воды (200 мл), в нее добавляют индикатор метиловый оранжевый, а затем из бюретки по каплям до изменения окраски индикатора (из желтого он становится красным от од-

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите в условно-молекулярной и краткой ионной форме уравнения реакций между соляной кислотой и: а) гидрокарбонатом магния; б) гидрокарбонатом кальция.

2. Поясните, что такое титрование и для чего его используют.

3. Поясните, на чем основано определение: а) временной жесткости; б) общей жесткости; в) постоянной жесткости.

4. Рассчитайте постоянную жесткость воды, если известно, что на титрование 200 мл ее потребовалось 4 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, а на титрование 100 мл такой же воды 6 мл 0,05 н. раствора трилона Б.
Ответ: 1 ммоль-экв/л.

5. Рассчитайте объем соляной кислоты с $c_{\text{эк}} = 0,1$ моль-экв/л, необходимый для добавления к 2 л воды, если $J_{\text{общ}} = 6$, а $J_{\text{пост}} = 4$.
Ответ: 40 мл.

Глава 5

СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

5.1. Алюминий в системе химических элементов.

Оксид и гидроксид алюминия

5.1.1. Алюминий:

химический элемент и простое вещество

Алюминий Al — химический элемент, находящийся в третьей группе, в IIIA-подгруппе, третьем периоде. Малый радиус атома и большое число электронов на внешнем слое электронной оболочки обуславливает амфотерность алюминия: он реагирует и с кислотами, и с щелочами; его оксид и гидроксид амфотерны. Легкий металл с высокой электрической проводимостью. Применение в строительстве см. в гл. 4.

5.1.2. Оксид алюминия

в строительстве

Оксид алюминия Al_2O_3 — твердое вещество белого цвета (в тонкодисперсном состоянии); широко распространен в природе. Его минералы: глинозем и корунд.

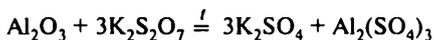
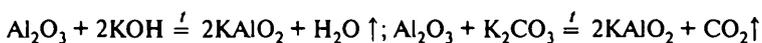
Глинозем $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — гидратированная форма оксида алюминия; в природных условиях встречается в форме бокситов; сырьё для получения глиноземистого цемента и чистого оксида

алюминия для электролитического получения металлического алюминия.

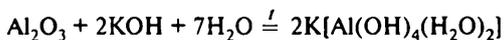
Корунд — одно из самых твердых природных соединений. Образует как аморфные, так и кристаллические формы. Кристаллические формы могут быть прозрачными и окрашенными. Окраску кристаллам придают примеси. Так, кристаллический корунд, содержащий примесь соединения хрома, имеет красный цвет и называется *рубином*. Примесь соединений железа и титана окрашивает корунд в синий цвет и называется *сапфиром*. Эти камни — драгоценные и используются в ювелирном деле.

Для оксида алюминия характерна большая энергия образования кристаллической решетки, и он на поверхности металлического алюминия образует плотную защитную пленку, что используется в строительстве, так как обеспечивает большую коррозионную стойкость алюминиевых конструкций.

Оксид алюминия — типичный амфотерный оксид. Химически инертен при обычных условиях. При нагревании и сплавлении реагирует и с кислотами, и с основаниями. Для получения разнообразных солей его сплавляют с щелочами или солями. Наиболее часто используют гидроксиды, карбонаты натрия, калия, кальция и персульфат калия:

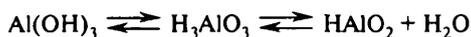


При длительном кипячении оксид алюминия частично растворяется за счет протекания реакции



5.1.3. Гидроксид алюминия в строительстве

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — твердое аморфное бесцветное вещество, нерастворимое в воде. Легко теряет воду, даже при обычной температуре, поэтому его можно характеризовать эмпирической формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n — переменная величина от 1 до 3 на один моль оксида алюминия. Типичный амфотерный гидроксид; свежеприготовленный гидроксид характеризуется равновесием:



где $\text{Al}(\text{OH})_3$ — основная, H_3AlO_3 и HAlO_2 — кислотные формы.

В коллоидном состоянии гидроксид алюминия способен адсорбировать различные примеси, поэтому применяется в водочистке и имеет большое значение в строительстве.

Рассмотрим важнейшие химические свойства гидроксида алюминия.

1. Взаимодействует с кислотами — как основание (*напишите уравнения реакций гидроксида алюминия с соляной кислотой — три варианта*).

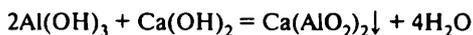
2. Как кислота реагирует с щелочами; этот процесс характеризуют для однокислотных щелочей разными способами:



(с позиций теории комплексных соединений);



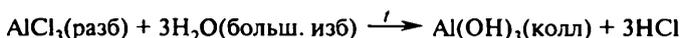
С двухкислотными щелочами образуются соли метакислоты:



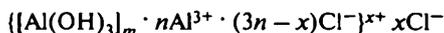
3. Разлагается:



Получают гидроксид алюминия при взаимодействии солей алюминия с щелочами, а также при полном гидролизе алюминиевых солей; последний процесс используют при водочистке:



в этом случае образуются мицеллы, которые можно охарактеризовать формулой



Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, в чем проявляется металлическая и неметаллическая химическая активность алюминия.

2. Докажите, что оксид и гидроксид алюминия амфотерны.

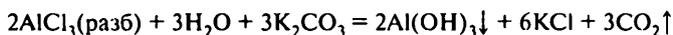
3. Осуществите превращения: Оксид алюминия \longrightarrow Гидроксид алюминия \longrightarrow Диакватетрагидроксиалюминат натрия \rightleftharpoons Хлорид алюминия \longrightarrow Сульфат алюминия \longrightarrow Фосфат алюминия \rightleftharpoons Дигидрофосфат алюминия.

4. Приведите обоснованные примеры использования в строительстве: а) металлического алюминия; б) оксида алюминия; в) гидроксида алюминия.

5.2. Соли алюминия

Соли алюминия широко применяются в строительстве. Алюминий в солях содержится как в виде катионов, так и входит в состав анионов. Наиболее важными солями, содержащими катионы алюминия и применяемыми в строительстве, являются хлорид, сульфат, ацетат и др. Наибольшее значение имеет сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$. Он применяется как коагулянт в процессах водоочистки, так как подвергается полному гидролизу в определенных условиях (*каких?*), образуя коллоиды, состоящие из гидроксида алюминия. (*Напишите суммарное уравнение полного гидролиза сульфата алюминия и формулу мицеллы получившегося коллоида гидроксида алюминия.*)

Сульфат алюминия с водой образует кристаллогидрат $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, а с сульфатами калия и натрия квасцы, например $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ — алюмокалиевые квасцы. Квасцы можно применять как коагулянты. Следует отметить, что сульфид, сульфит и карбонат алюминия подвергаются полному гидролизу, а две последние соли вообще не существуют. В процессах обмена между солями, в которых теоретически возможно получение этих солей алюминия, происходит образование газа и гидроксида алюминия:



В строительстве широко применяются соли алюминия, в которых он входит в состав анионов. Наибольшее значение имеет метаалюминат кальция $Ca(AlO_2)_2$. В строительной химии его формулу записывают в форме $CaO \cdot Al_2O_3$. Эта соль — главная составная часть глиноземистого цемента. Большое значение имеет $3CaO \cdot Al_2O_3$ (трехкальциевый алюминат) — компонент портландцемента. Практически важен восьмиводный двухкальциевый метаалюминат $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ (см. 7.9).

Большое отрицательное значение имеет гидросульфоалюминат кальция («цементная бацилла») (см. 7.1; 3).

Алюминий входит в состав алюмосиликатов и природных глин.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите виды солей алюминия по отношению к наличию его в ионах; приведите примеры формул и названий этих солей.
2. Приведите пример использования в строительстве: а) сульфата алюминия; б) метаалюмината кальция.
3. Поясните, что такое «цементная бацилла», и охарактеризуйте ее роль в строительстве.

4. Напишите уравнение реакции между: а) нитратом алюминия и сульфидом натрия (водные растворы); б) карбонатом кальция и оксидом алюминия; в) гидроксидом алюминия и водным раствором гидроксида натрия.

5.3. Железо в системе химических элементов. Оксиды и гидроксиды железа

5.3.1. Железо: химический элемент и простое вещество

Железо находится в четвертом ряду, в четвертом периоде, в VIIIВ-группе (в побочной подгруппе VIII группы), в семействе железа. Железо проявляет валентность (II) и (III), из них более характерна $B = III$. Его максимальная валентность равна VI. Возможные степени окисления: +2, +3, +6.

Земная кора содержит 4,65% железа (по массе). В свободном виде железо встречается только в составе метеоритов. Наиболее важные железосодержащие минералы: Fe_3O_4 — магнитный железняк (магнетит); Fe_2O_3 — гематит (красный железняк); $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ — лимонит (бурый железняк); $FeCO_3$ — сидерит (шпатовый железняк); FeS_2 — пирит (железный колчедан). Есть и другие горные породы, содержащие железо; является составной частью ядра Земли. Оно входит в органические вещества (гемоглобин и др.). Из соединений железа образуются горные породы, формирующие природные ландшафты, и т. д.

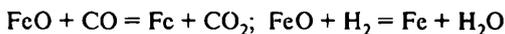
5.3.2. Общая характеристика оксидов железа

Железо образует несколько оксидов, среди которых наибольшее значение имеют монооксид железа, триоксид дижелеза, тетраоксид трижелеза.

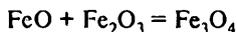
Оксид железа(II) FeO (монооксид железа) — черное твердое порошкообразное вещество, типичный основной оксид. Легко окисляется кислородом или другими окислителями:



Восстанавливается восстановителями (окислитель):

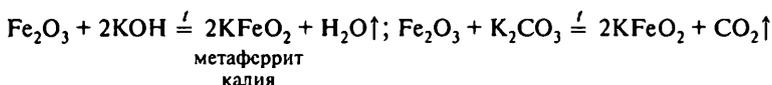


Реагирует с оксидом железа(III):



(Напишите уравнения реакций взаимодействия оксида железа(II) с разбавленной серной кислотой, оксидом фосфора(V) и оксидом алюминия.)

Оксид железа(III) Fe_2O_3 (триоксид дижелеза, полупрозрачный оксид железа) — красно-коричневое твердое вещество, образующее различные кристаллические модификации. В зависимости от кристаллического строения пленка из этого оксида на поверхности железа и его сплавов может в разной степени защищать изделия из железа от коррозии. Существует в виде красного железняка (негидратированная форма), бурого железняка, или лимонита (гидратированная форма). По химическим свойствам — это амфотерный оксид, у которого преобладают основные свойства, поэтому он при сплавлении взаимодействует с щелочами или карбонатами щелочных металлов:



(Напишите уравнения реакций взаимодействия оксида железа(III) с серной кислотой, оксидом фосфора(V), оксидом кальция. Реагирует ли Fe_2O_3 с водой, почему?)

Оксид железа(II, III) Fe_3O_4 (тетраоксид трижелеза, смешанный оксид железа). Существует в форме минерала магнетита. Образуется при окислении железа при высокой температуре (железная окалина); хорошо проводит электрический ток.

Он взаимодействует с кислотами:

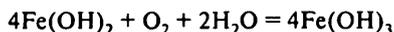


Восстанавливается под действием водорода, монооксида углерода, алюминия. *(Напишите уравнения этих реакций.)*

5.3.3. Общая характеристика гидроксидов железа

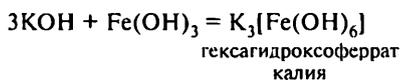
Железо образует несколько гидроксидов. Рассмотрим некоторые из них.

Гидроксид железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — нерастворимое вещество белого цвета, темнеющее на воздухе из-за легкого окисления. Типичное основание. Легко окисляется кислородом воздуха:



Гидроксид железа(II) реагирует с кислотами и разлагается. *(Напишите уравнения реакций взаимодействия с азотной кислотой (два уравнения) и разложения гидроксида железа(II).)* Получают взаимодействием соли с раствором щелочи в отсутствие кислорода. *(Напишите уравнение реакции получения гидроксида железа(II).)*

Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ легко теряет воду. В составе пленок на железе имеет формулу $\text{FeOON}(\text{HFeO}_2)$. Это амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств. В очень концентрированных растворах щелочей при кипячении возможна реакция:



Его получают действием щелочей на растворы солей железа(III). (*Напишите уравнения взаимодействия этого гидроксида с соляной кислотой и получение его из сульфата.*) Существуют и другие гидроксиды железа.

Гидроксид железа(III) используют как коагулянт при водочистке (он получается при полном гидролизе солей трехвалентного железа при повышенных температурах).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему при обычных условиях железо относительно мало активно.

2. Поясните, почему введение в железо углерода делает его более твердым, а при высоких концентрациях нековким и хрупким.

3. Приведите два обоснованных примера использования железа в строительстве.

4. Поясните, чем химические свойства монооксида железа отличаются от таковых для оксида железа(III).

5. Поясните, почему монооксид железа проявляет и окислительные, и восстановительные свойства. Напишите уравнения реакций, доказывающие это.

6. Напишите уравнения реакций получения гидроксидов железа из железа (в две стадии).

7. Поясните, как из гидроксида железа(II) получить гидроксид железа(III).

5.4. Соли железа

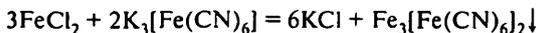
5.4.1. Соли двухвалентного железа

1. FeCl_2 — хлорид железа(II). 2. FeSO_4 — сульфат железа(II). 3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос. 4. FeCO_3 — карбонат железа(II); сидерит (горная порода). 5. FeS — сульфид железа(II). 6. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — желтая кровяная соль; гексацианоферрат(II) калия.

Соли железа(II) являются сильными восстановителями:



Растворимые соли железа(II) реагируют с красной кровяной солью, образуя синий осадок турнбулевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; эта реакция характерна на ион Fe^{2+} :



Растворимые соли железа(II) подвергаются гидролизу, создавая кислую среду. (*Напишите уравнение реакции гидролиза сульфата железа(II).*)

В водных растворах ионы Fe^{2+} неустойчивы и легко окисляются кислородом, однако в кислой среде эта реакция идет при нагревании.

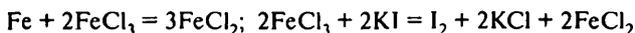
5.4.2. Соли трехвалентного железа

1. FeCl_3 — хлорид железа(III). 2. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа(III). 3. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ — нитрат железа(III). 4—6. Fe_2S_3 — сульфид железа(III), $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ — карбонат железа(III), $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ — сульфит железа(III) — эти соли не существуют, особенно в атмосфере подвергаются полному гидролизу. 7. $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — железокалиевые и $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — железоаммонийные квасцы (железные квасцы). 8. FePO_4 — фосфат железа(III). 9. $\text{K}(\text{Na})\text{FeO}_2$ — метаферрит калия (натрия). 10. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красная кровяная соль [гексацианоферрат(III) калия].

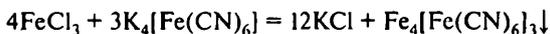
Существуют и другие соли трехвалентного железа.

Растворы солей железа(III) реагируют с щелочами, с кислотами, металлами и др. (*Напишите уравнения реакции взаимодействия сульфата железа(III) с цинком, гидроксидом натрия, водным раствором карбоната натрия, хлоридом бария и уравнения реакций гидролиза этой соли.*)

Ион Fe^{3+} является окислителем и в водных растворах реагирует с восстановителями, например:



Растворы солей железа(III) взаимодействуют с желтой кровяной солью, образуя осадок синего цвета — берлинскую лазурь. Эта реакция является характерной на ион Fe^{3+} :



Другой реакцией на ион Fe^{3+} является взаимодействие солей трехвалентного железа с роданидом калия или аммония; при этом раствор приобретает кроваво-красную окраску:



Соли железа(III) можно получить из оксида или гидроксида железа(III), при взаимодействии железа с галогенами или окислительными кислотами, а также другими способами.

5.4.3. Применение соединений железа

Гидроксиды железа практического значения не имеют. Из оксидов железа можно получать соли, гидроксиды, металлическое железо. Из солей железа(II) наибольшее значение имеют: железный купорос, который применяется при изготовлении минеральных красок, для борьбы с вредителями сельского хозяйства, при крашении тканей; дихлорид железа — исходное сырье для получения химически чистого железа.

Соли трехвалентного железа используют как реактивы в химической лаборатории, для травления металлов (трихлорид железа), при обработке кож (железные квасцы), как коагулянты при очистке воды (сульфаты, квасцы) и т. д.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите формулы трех солей двухвалентного железа, приведите обоснованные примеры их использования.

2. Напишите уравнение реакции, характерной для ионов двухвалентного железа.

3. Напишите уравнения реакций, на которых основано применение желтой и красной кровяных солей при анализе состава солей железа.

4. Приведите два обоснованных примера использования солей железа в строительной индустрии.

5. Рассчитайте объем газа и массу осадка, который получится при смешивании 200 г 5,3%-го раствора карбоната натрия и 400 г 10%-го раствора хлорида железа(III). *Ответ:* 2,24 л газа и 1,33 г осадка.

Глава 6

ХИМИЯ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

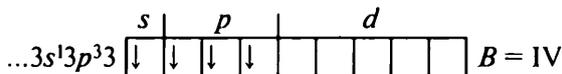
6.1. Общая характеристика кремния и его физических свойств

Кремний располагается в IV группе, главной (A) подгруппе, в третьем периоде, третьем ряду периодической системы. О нем в периодической системе имеются сведения: Si — химический знак (две буквы латинского названия, показывающие, что это кремний, один его атом и 28 мас. ч.); $A_{r, Si} = 28$ показывает, что

масса атома кремния в 28 раз больше массы 1 а. е. м., а в ядре атома содержится 28 нуклонов; № кремния — 14, т. е. в ядре атома содержится 14 протонов, а в электронной оболочке 14 электронов. $M_{\text{Si}} = 28$ г/моль.

(Изобразите схему, полные электронную и электронно-графическую формулы атома кремния.)

Краткие электронные и графические формулы, объясняющие валентные состояния:



Валентность II для кремния не характерна. Он проявляет С. О. = -4; 0; +4.

Кремний — «царь» неорганической природы. Он занимает второе (после кислорода) место по распространению в литосфере (29,5% по массе). Встречается в виде соединений. Наиболее распространенное соединение — диоксид кремния SiO_2 в форме различных природных модификаций (кварцевый песок, диатомит, горный хрусталь и т. д.). Кремний входит в состав гранита, каолина, глин, различных видов слюды, силикатных и алюмосиликатных минералов, а также в состав живых организмов, например диатомовых водорослей, образуя их скелет. После гибели этих водорослей накапливаются месторождения диатомита или трепела. Много кремния содержится в тканях хвощей. Кремний образует большое разнообразие веществ, в том числе органических, называемых кремнийорганическими соединениями. Кремний — твердое вещество, которое может быть кристаллическим ($\text{Si}_{\text{крист}}$) или аморфным ($\text{Si}_{\text{аморфн}}$); $\rho(\text{Si}_{\text{аморфн}}) = 2,33$ г/см³; $\rho(\text{Si}_{\text{крист}}) = 2,4$ г/см³. Кристаллический кремний имеет решетку, подобную таковой для алмаза. Это тугоплавкое вещество ($t_{\text{пл}} = 1480$ °С) с металлическим блеском и полупроводниковыми свойствами.

Задания для самостоятельной работы

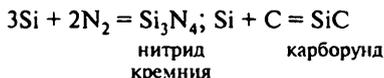
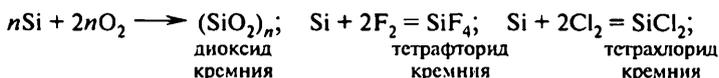
1. Поясните, где и почему располагается кремний в периодической системе.
2. Поясните, каковы максимальная положительная и отрицательная степени окисления кремния. Ответ обоснуйте.
3. Поясните, можно или нет с помощью весов определить аллотропную модификацию кремния. Ответ подтвердите расчетом массы образцов объемом 0,5 дм³.

6.2. Химические свойства, получение и применение кремния

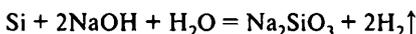
1. Кремний взаимодействует с металлами, образуя силициды:



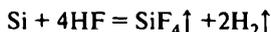
2. Реагирует с неметаллами (кислородом, фтором и т. д.):



3. Взаимодействует с щелочами, образуя силикаты:



4. Реагирует с фтороводородной кислотой (*с другими кислотами не взаимодействует*) при обычных условиях, так как тетрафторид кремния — газ и прочное химическое соединение (принципиальное отличие кремния от других неметаллов):



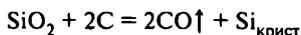
Аморфный кремний реакционноспособнее кристаллического.

В лаборатории кремний не получают. В промышленности получают аморфный и кристаллический кремний.

1. Воздействуя на кремнезем магнием получают аморфный кремний:



2. Кремнезем, реагируя с углеродом, образует кристаллический кремний:



Кремний используют в электронике, при производстве компьютеров (он полупроводник). Его применяют как легирующий компонент при изготовлении особых сортов стали (кислотостойких сталей), для получения некоторых соединений кремния, для изготовления солнечных батарей и т. д.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему аморфный кремний активнее кристаллического; напишите уравнения реакций их получения.

2. Поясните, почему кремний реагирует с плавиковой кислотой.

3. Приведите три примера, иллюстрирующих химические свойства кремния.

4. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих применение кремния.

5. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль кремния.

6.3. Силан

С водородом кремний образует различные соединения, простейшим среди которых является силан SiH_4 . Это вещество по строению похоже на метан (рис. 6.1). В молекуле силана реализуется sp^3 -гибридизация: один s -электрон и три p -электрона переходят с разных энергетических подуровней на один (q), общий для всех подуровень, поэтому молекула этого кремневодорода имеет форму тетраэдра.

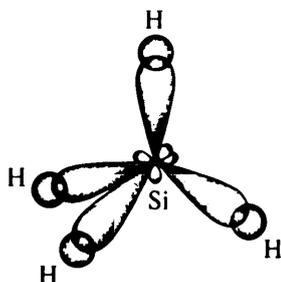
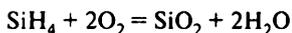


Рис. 6.1. Схема, иллюстрирующая строение молекулы силана

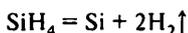
переходят с разных энергетических подуровней на один (q), общий для всех подуровень, поэтому молекула этого кремневодорода имеет форму тетраэдра.
 $M_{\text{силана}} = 32 \text{ г/моль}$.

Силан — газ без цвета, запаха и вкуса, нерастворим в воде, немного тяжелее воздуха. Это очень активное в химическом отношении вещество, типичный восстановитель.

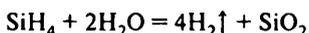
Силан горит:



Разлагается при нагревании:

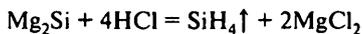


Реагирует с водой:



Для силана характерны и другие химические свойства.

Получают силан действием кислоты на силицид металла:



У силана есть гомологи. Из него получают кремнийорганические вещества. В строительстве силан не используют, но знания о нем необходимы для строителей, так как они позволяют понять свойства кремнийорганических веществ, которые получают из силана и его гомологов.

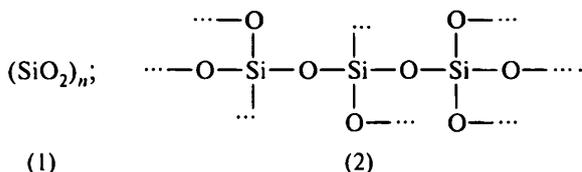
Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему силан имеет тетраэдрическое строение.
2. Докажите на двух примерах, что силан является восстановителем.
3. Напишите уравнение реакции получения силана и охарактеризуйте его физические свойства.

6.4. Диоксид кремния

Диоксид кремния [оксид кремния(IV), кварц, кремнезем, кварцевый песок] — важнейшее соединение кремния, применяемое в строительстве. Это вещество немолекулярной структуры, неорганический полимер, поэтому его свойства (физические и химические) резко отличаются от таковых для диоксида углерода, своего аналога.

Ниже представлены эмпирическая формула (1) (для простоты используют формулу SiO_2) и графическая схема (2) полимера диоксида кремния (кварцевого песка, горного хрусталя и т. д.):



Диоксид кремния образует много кристаллических модификаций. Полимерные звенья могут иметь не только форму тетраэдра (рис. 6.2), но и другие формы. Тетраэдрические элементарные звенья $[\text{SiO}_4]^{4-}$ могут объединяться в сложные пространственные структуры полимеров линейного или трехмерного строения. Взаимная ориентация тетраэдрических (или иных) структур в пространстве может быть разной, поэтому для диоксида кремния характерен **полиморфизм** (способность твердого вещества существовать в форме различных кристаллических модификаций). Наиболее распространенными модификациями SiO_2 являются *кварц*, *тридимит*, *кристобалит*, которые, в свою очередь, имеют свои модификации. При разных темпера-

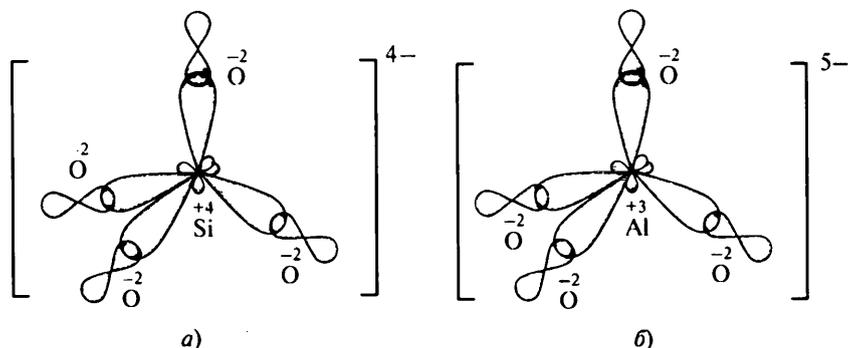


Рис. 6.2. Схема строения элементарного звена диоксида кремния (а) и тетраэдра, в котором атом кремния замещен на атом алюминия (б)

турах оксид кремния(IV) находится в различных модификациях, которые способны переходить друг в друга при изменении температуры, например при нагревании альфа-кварца возможны переходы (схема упрощена):

Альфа-кварц \longrightarrow Альфа-тридимит \longrightarrow Альфа-кристаллит \longrightarrow
 \longrightarrow *Расплав* (при быстром охлаждении образуется *кварцевое стекло*)

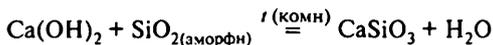
Полиморфные превращения сопровождаются изменением объемов, что важно учитывать при реализации процессов получения отдельных форм диоксида кремния. Например, получение альфа-тридимита из альфа-кварца сопровождается изменением объема примерно на 16% от исходного. Кроме кристаллических модификаций, диоксид кремния существует в стеклообразном аморфном состоянии и образует порошкообразное аморфное вещество (диатомит, или трепел).

Главной природной кристаллической модификацией диоксида кремния является кварц, входящий в состав многих горных пород (граниты, пегматиты и др.). Кварц — основа обычного и кварцевого песка. Самая чистая природная разновидность кварца — **горный хрусталь**, способный образовывать крупные призматические кристаллы. В природе часто встречаются друзы, состоящие из большого числа сросшихся призм горного хрусталя. Горный хрусталь образует бесцветные кристаллы, являющиеся полудрагоценными камнями. Существуют и окрашенные формы горного хрусталя, относящиеся к драгоценным камням: фиолетовый аметист, черный марион и др.

Кроме кристаллического и аморфного минералов, для диоксида кремния характерны скрытокристаллические микроволокнистые минералы: агат, халцедон, яшма, относящиеся к полудрагоценным камням. Оксид кремния(IV) образует кремень (скрытокристаллический минерал высокой твердости), с помощью которого древний человек добывал огонь. Кремень используют как абразивный материал.

По физическим свойствам диоксид кремния является как твердым кристаллическим, стеклообразным или аморфным веществом, так и хрупким (*или нет?*), плавящимся при 1713 °С, нерастворимым в воде и других растворителях, имеющим разную плотность в зависимости от модификации. Вещества, состоящие из SiO₂, не имеют запаха и вкуса, бесцветны, иногда окрашены (последнее связано с наличием в них различных примесей).

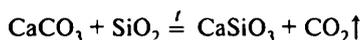
Диоксид кремния — кислотный оксид, и для него характерны все химические свойства этих оксидов. Реагирует с щелочами:



С гидроксидами щелочных металлов эта реакция идет при нагревании, при этом аморфный SiO_2 активнее реагирует, чем кристаллический.

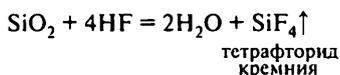
Взаимодействует с основными и амфотерными оксидами (*напишите уравнения реакций с оксидом алюминия и кальция*).

При сплавлении диоксид кремния реагирует с карбонатами, образуя силикаты:



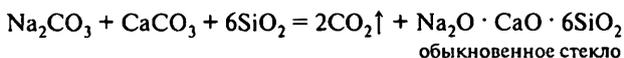
Аналогично протекает реакция с сульфитами.

Диоксид кремния, в отличие от других кислотных оксидов, взаимодействует с фтороводородной кислотой:



Эту реакцию называют *реакцией травления стекла*.

Взаимодействуя со смесью различных карбонатов, оксид кремния(IV) образует *обыкновенное стекло*:



С водой *диоксид кремния не взаимодействует*, так как кремниевые кислоты *нерастворимы*.

В промышленности и лаборатории диоксид кремния химическим путем не получают. Практически чистым диоксидом кремния является кварцевый песок, из которого можно выделить оксид кремния(IV) в более чистом виде.

Кварцевый песок используют как наполнитель при изготовлении мелкозернистых и других бетонов (основа строительных конструкций). Большие количества кварцевого песка расходуются для изготовления обыкновенного стекла, силикатного кирпича и др. Кристаллы горного хрусталя и его окрашенные формы (аметист, агат, яшму и другие разновидности) используют в ювелирном деле и изобразительном искусстве, для изготовления хрустальной посуды и т. д. Кремень применяют для добывания огня, когда нет спичек и человек находится в состоянии автономного существования.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему физические свойства диоксида кремния сильно отличаются от таковых для диоксида углерода.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия диоксида кремния с карбонатом и сульфитом натрия, поясните возможность этих реакций..

3. Напишите уравнение реакции «травления стекла», поясните возможность этих реакций.

4. Поясните, реагирует или нет диоксид кремния с водой, объясните почему.

5. Приведите два обоснованных примера использования диоксида кремния в строительстве.

6. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль диоксида кремния.

6.5. Гидроксиды кремния

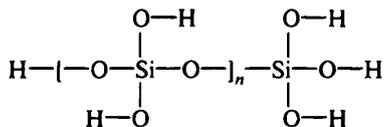
Кремний образует несколько форм гидроксидов.

1. H_4SiO_4 ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) — ортокремниевая кислота.

2. H_2SiO_3 ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) — метакремниевая кислота.

3. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) — двуметакремниевая кислота и т. д.

Кремниевые кислоты (кроме тех, которые содержат один и два атома кремния) — полимеры, структуру которых можно изобразить схемой:



Эти кислоты нерастворимы в воде и являются коллоидными системами — гелями (в концентрированных растворах) или золями (в разбавленных растворах).

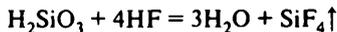
Химические свойства кремниевых кислот немногочисленны из-за их нерастворимости. В системе «вода — метакремниевая кислота» реализуется равновесие:



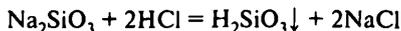
Метакремниевая кислота слабее угольной; она разлагается при нагревании:



В отличие от других кислот реагирует с фтороводородной кислотой:



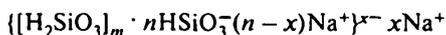
Кремниевые кислоты получают воздействием сильных кислот на водные растворы растворимых силикатов:



В общем виде этот процесс можно характеризовать схемой:



В результате реакции образуется золь или гель (в зависимости от концентрации силиката) смеси кремниевых кислот различного состава. Формула мицеллы (в избытке силиката):



В определенных технологических условиях образуется обезвоженный гель кремниевых кислот: **силикагель** $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — аморфный диоксид кремния с большой поверхностью. Силикагель — ценный адсорбент, применяемый для очистки различных веществ, в том числе в строительной индустрии. Его использование способствует предотвращению загрязнения окружающей среды.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему гель, образовавшийся при воздействии соляной кислоты на метасиликат натрия, является неорганическим полимером; запишите графическую схему его строения.

2. Запишите графические формулы метакремниевой, ортокремниевой и двукремниевой кислот и поясните, существуют ли эти кислоты в чистом виде.

3. Поясните, можно или нет получить кремниевые кислоты взаимодействием диоксида кремния и воды. Ответ обоснуйте.

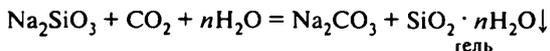
4. Перечислите различия в свойствах угольной и метакремниевой кислот, объясните их с точки зрения строения этих веществ.

5. Напишите схему реакции, лежащей в основе получения силикагеля из метасиликата калия, и приведите обоснованный пример использования силикагеля.

6.6. Силикаты натрия и калия. Растворимое и жидкое стекло

Соли кремниевых кислот называют **силикатами**. Силикаты натрия и калия называют **растворимыми стеклами**, а их водные растворы — **жидким стеклом**, потому что эти силикаты растворимы в воде, а в твердом состоянии для них характерно аморфное стеклообразное состояние. Их эмпирические формулы: Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 . Силикаты натрия и калия являются твердыми бесцветными веществами. В порошкообразном состоянии они непрозрачны, а в монолите прозрачны, имеют голубоватый цвет, хорошо растворимы в воде. Водные растворы обладают большой вязкостью, значительно превышающей вязкость воды. Рассмотрим некоторые химические свойства силикатов натрия и калия.

1. Водные растворы силикатов натрия и калия реагируют с углекислым газом:

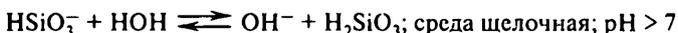


2. Они подвергаются гидролизу. Рассмотрим гидролиз силиката натрия:

I стадия: h_1 — наибольшая:



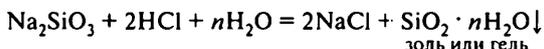
II стадия: $h_{II} < h_1$:



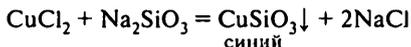
При длительном стоянии образуется гель кремниевых кислот, поэтому процесс гидролиза этой соли можно изобразить схемой:



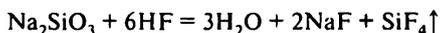
3. Эти силикаты реагируют с кислотами:



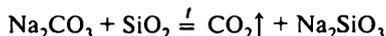
4. В водных растворах взаимодействуют с солями, образуя нерастворимые силикаты:



5. Реагируют с фтороводородной кислотой:



Метасиликаты калия и натрия проявляют и другие химические свойства. Растворимые силикаты получают из карбонатов щелочных металлов при их сплавлении с диоксидом кремния:



Наибольшее практическое значение имеет силикат натрия (он дешевле силиката калия). Концентрированные водные растворы этой соли применяют как клей (силикатный клей). Используют силикат натрия и как ингибитор коррозии стали, в том числе стальной арматуры. Жидкое стекло применяют в строительстве как вяжущее, так как жидкое стекло способно к полному гидролизу: жидкое стекло смешивают с наполнителем (древесные опилки и др.) и формируют необходимую деталь. С те-

чением времени за счет полного гидролиза образуется гель гидратированного диоксида кремния, который склеивает частицы наполнителя в монолитный искусственный камень. На этом же основано применение растворимого стекла в качестве клея.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему силикат натрия называют растворимым стеклом, а его водный раствор — жидким стеклом.

2. Поясните, почему силикат натрия используют в качестве: а) конторского клея; б) вяжущего.

3. Напишите уравнения для цепи превращений:



4. Приведите два обоснованных примера использования силикатов натрия и калия в строительстве.

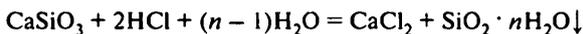
5. Рассчитайте массу песка, содержащего 90% примесей, необходимо для получения 1 т растворимого стекла из карбоната натрия, если выход от теоретически возможного 95%. *Ответ: 0,575 т.*

6. Рассчитайте массу соли (какой?) и объем воды при 20 °С ($\rho = 0,9$) для приготовления 0,5 м³ жидкого стекла ($\rho = 1,3$), содержащего 20% соли. *Ответ: 0,13 т соли и 0,578 м³ воды.*

6.7. Силикаты кальция

Существует много разновидностей силикатов кальция. Рассмотрим некоторые из них. **Метасиликат** кальция (монокальциевый силикат) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CaSiO_3). **Белит** (двухкальциевый силикат, ортосиликат кальция) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4). **Алит** (трехкальциевый силикат) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_3SiO_5) и др. Алит и белит являются составными частями цементного клинкера. Это твердые вещества белого или серого цвета, образующие большое число кристаллических модификаций.

Монокальциевый силикат разлагается соляной кислотой на хлорид кальция и гидратированный диоксид кремния:



Воздействие соляной кислоты на другие силикаты кальция аналогично.

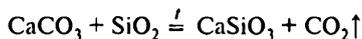
Силикаты кальция взаимодействуют с фтороводородной кислотой, например:



Силикаты кальция реагируют с водой, при этом возможно два типа взаимодействия: гидролиз и гидратация. При гидратации

образуются гидраты силикатов кальция, имеющие большую устойчивость, чем их негидратированные формы. Это свойство силикатов кальция является основой твердения портландцементов. Силикаты кальция проявляют и другие химические свойства.

Силикаты кальция получают при сплавлении кремнезема (кварцевого песка) с известняком:



Применение силикатов кальция в строительстве основано на том, что они являются составной частью различных видов цемента.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, с чем связано многообразие силикатов кальция, приведите формулы и названия двух важнейших силикатов кальция.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия алита с: а) соляной кислотой; б) плавиковой кислотой.

3. Напишите уравнения реакций получения алита и белита, а также приведите один обоснованный пример использования этих веществ в строительстве.

6.8. Смешанные силикаты и стекла на их основе

В строительстве большую роль играют *смешанные силикаты* — силикаты, в состав которых входят два или более металлов.

Наиболее важными смешанными силикатами является группа соединений, называемых обыкновенными стеклами. Состав наиболее распространенного обыкновенного стекла выражают формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. При введении в состав стекла вместо оксида натрия Na_2O оксида калия K_2O получают *термостойкое* стекло, которое имеет очень низкий коэффициент теплового расширения (иенское стекло) и сохраняет механическую устойчивость при резких перепадах температур; его формула $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Введение в стекло вместо оксида кальция оксида свинца(II) придает ему особые свойства относительно преломления лучей света (такое стекло называют *хрустальным* — так называемый *свинцовый хрусталь*). Упрощенно состав свинцового хрустала выражают формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

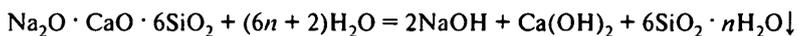
Частичная замена диоксида кремния на оксид бора(III) [боросиликатные стекла] придает обыкновенному стеклу высокую термо- и химическую стойкость, т. е. приводит к получению химически стойких стекол. Рассмотренные виды стекол бесцвет-

ны. Введение разных добавок в состав стекол придает им разную окраску. Например, внесение в состав обыкновенного стекла небольших количеств оксида хрома(III) придает ему зеленую окраску; оксида кобальта(III) — голубую и т. д. Тонкодисперсное золото окрашивает стекло в рубиновый цвет.

Стеклами являются не только различные разновидности обыкновенного стекла, но и стекловидное состояние диоксида кремния. Это стекло называют *кварцевым* (оно на 99% состоит из диоксида кремния). Кварцевое стекло химически и термически стойко, способно пропускать ультрафиолетовые лучи. Используется для изготовления кварцевых ламп.

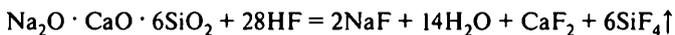
Все стекла (в том числе и органические) характеризуются особым *стеклообразным* состоянием. Это *переохлажденные жидкости*, в которых нет строгого расположения молекул или других элементарных образований: оно относительно хаотично. Вещества в стеклообразном состоянии прозрачны для световых лучей, если изделия из них специально не обработаны (матовые стекла). Силикатные стекла прозрачны, тверды, но хрупки и не всегда стойки к перепаду температур (кроме термостойких стекол). В настоящее время созданы прочные противоударные пуленепробиваемые стекла.

Стекла на основе соединений кремния химически стойки: они устойчивы к действию воды, щелочей, многих кислот (кроме плавиковой). Тем не менее тонкодисперсное обыкновенное стекло под воздействием воды подвергается гидролизу по схеме:



Поверхность изделий из обыкновенного стекла покрыта пленкой гидратированного диоксида кремния, предохраняющего изделие от дальнейшего гидролиза. Наличие гидролиза констатируют тем, что водная суспензия тонкоизмельченного стекла окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет, что доказывает наличие в ней избытка гидроксид-ионов.

Обыкновенное стекло разрушается плавиковой кислотой:



Получают обыкновенное стекло в специальных печах (варка стекла), сплавляя известняк CaCO_3 , соду Na_2CO_3 и кварцевый песок SiO_2 . Химизм получения обыкновенного стекла см. 6.5.

Стекла находят широкое применение в строительстве, составляя часть строительных конструкций, мебели и т. д. Применяют стекло в художественных промыслах, скульптуре, медицине, автотранспорте и т. д.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем принципиально отличается стеклообразное состояние веществ от других разновидностей твердого агрегатного состояния; укажите, как эти особенности используются в строительстве.

2. Опишите опыт, доказывающий способность обыкновенного натриевого стекла к гидролизу; напишите схему этой реакции.

3. Назовите разновидности обыкновенного стекла, напишите уравнение реакции получения калиевого (иенского) стекла.

4. Рассчитайте массу известняка, содержащего 10% некарбонатных примесей, необходимую для получения 2 т натриевого обыкновенного стекла, если производственные потери составляют 10%, а также объем газа, выделившегося при этом. *Ответ:* 0,516 т известняка; 115,58 м³ газа.

5. Поясните, можно ли хранить плавиковую кислоту в посуде, изготовленной из кварцевого песка, и рассчитайте объем газа (н. у.), образующегося при воздействии 0,5 л 10%-й плавиковой кислоты ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) на диоксид кремния. *Ответ:* 30,8 л.

6.9. Ситаллы.

Строительные материалы на основе стекла

В строительстве и других отраслях промышленности широко применяют *ситаллы* (закристаллизованные стекла), которые называют *стеклофорами*, *пирокерамом*, *силиталлами* и др. Стеклокристаллические материалы, полученные по особой технологии, обладающие высокой механической прочностью, твердостью, небольшим коэффициентом теплового расширения, высокой сопротивляемостью к ударам, называются *ситаллами*.

Их получают введением в расплавленное стекло различных катализаторов кристаллизации при особом температурном режиме, при этом стекло из переохлажденной жидкости становится механически упрочненным микрокристаллическим телом, сохранившим прозрачность для световых лучей, но потерявшим хрупкость. Применяя различные катализаторы и разные способы термообработки, можно получать материалы с заданными свойствами. Микрокристалличность придает ситаллам особые механические свойства и позволяет получать материалы, сочетающие свойства металлов, легкость, коррозионную стойкость в различных средах, большую механическую устойчивость.

В качестве катализаторов применяют различные вещества, получая ситаллы с разными свойствами. При использовании соли серебра(I), золота(I), меди(I) можно получать светочувствительные стекла в системе «оксид лития—оксид алюминия—диоксид кремния». Применяя диоксид титана (как катализатор кристаллизации), получают ситаллы, характеризующиеся высо-

кими физико-механическими свойствами. Введение разных добавок позволяет получать окрашенные ситаллы. Для получения ситаллов используют различные шлаки, что позволяет утилизировать отходы разных производств.

Примером ситаллов является пирокерам, который в 9 раз прочнее прокатанного стекла, тверже углеродистой стали, легче алюминия, а по термостойкости не уступает кварцу.

В настоящее время технология производства ситаллов находится в стадии интенсивного развития. Из-за ценных свойств ситаллы находят широкое применение в строительстве.

Стеклообразные силикатные материалы применяют в производстве различных строительных материалов, например *пено-стекла*. Его получают введением в шихту (смесь для получения стекла) добавок, выделяющих большое количество газов. Эти добавки вводят на стадии твердения стекла. Образуется прочная высокообъемная масса с большой пористостью, малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, малой теплопроводностью и высоким звукопоглощением. Пеностекло применяют как звуко- и теплоизоляционный строительный материал.

В строительстве широко используют *стекловолокно*, получаемое из особых сортов смешанных силикатов путем вытягивания различного типа нитей из расплава стекла. Эти нити используют для изготовления разных материалов. Из очень тонких нитей получают *стекловату*, применяемую как теплоизолятор в тепловых сетях или как материал для заполнения мелких пустот в строительных конструкциях. Более толстое стекловолокно используют для армирования различных *стеклопластиков* (полимерных материалов, армированных стекловолокном). Кремний-содержащие стекла используют в производстве эмалей и глазурей.

Легкоплавкие непрозрачные белые или окрашенные стекла, нанесенные на поверхность стального или чугунного изделия, а также изделий из других металлов и сплавов, называются *эмальями*. Они придают эстетический и товарный вид продукции и являются способом защиты металлических изделий от коррозии в различных средах.

Глазуриями называют тонкие стеклянные покрытия, нанесенные на поверхность керамических изделий с целью придания им высокоэстетического вида и устойчивости к воздействию водных растворов. Они позволяют создавать высокохудожественные изделия, красивую керамическую посуду, игрушки и детали для украшения интерьеров.

Задания для самостоятельной работы

1. Охарактеризуйте особенности ситаллов, отличающих их от других материалов, изготовленных из смешанных силикатов.

2. Поясните, что такое пеностекло, и приведите обоснованный пример его использования.

3. Поясните, как получают стекловолокно, и назовите области его использования в строительстве. Обоснуйте свой ответ.

4. Поясните, чем эмали отличаются от глазурей, назовите области их применения в строительстве (ответ обоснуйте).

6.10. Соединения, содержащие кремний и алюминий, продукты их разложения. Каолин и глины

Соединения, одновременно содержащие кремний и алюминий, подразделяют на силикаты алюминия и алюмосиликаты.

Силикаты алюминия являются солями алюминия и кремниевых кислот. Примером силикатов алюминия является метасиликат, формула которого или $Al_2(SiO_3)_3$, или $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$. Эти соли легко разлагаются водой, так как образованы слабой кислотой и амфотерным гидроксидом, выступающим в роли слабого основания. Они не находят особого практического применения.

Большую роль в природе и хозяйственной деятельности имеют *алюмосиликаты*, состоящие из кремния, алюминия, кислорода и металлов. В этих веществах алюминий входит в состав анионов $[AlO_4]^{5-}$, чередующихся в определенной последовательности с анионами $[SiO_4]^{4-}$ (см. рис. 6.2). Оба иона имеют тетраэдрическую структуру, а ион, содержащий алюминий, образуется из кремнийсодержащего иона путем замены атома кремния на атом алюминия. В этом ионе три атома кислорода образуют с атомом алюминия по одной химической связи по обменному, а один атом кислорода — по донорно-акцепторному механизму. Тетраэдрические ионы, содержащие кремний и алюминий, соединяются по обменному механизму, образуя атомную немолекулярную кристаллическую решетку, а избыточный заряд у $[AlO_4]^{5-}$ нейтрализуется катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и т. д., которые внедряются в кристаллическую решетку алюмосиликата.

По структуре алюмосиликаты подразделяют на три класса.

Минералы решетчатой структуры. Это твердые кристаллические вещества, по строению и свойствам напоминающие кварц. Большинство из них имеет тетраэдрическое строение. Особенность этих веществ состоит в том, что в них атомов кислорода в два раза больше суммы атомов алюминия и кремния. К ним относятся полевые шпаты, составляющие более половины массы земной коры. Наибольшее значение имеют сле-

дующие полевые шпаты: *ортоклаз* $KAlSi_3O_8$ ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_3$), *альбит* $NaAlSi_3O_8$ ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), *анортит* $CaAl_2Si_2O_8$ ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

Решетчатая структура обуславливает высокую твердость, термостойкость, нелетучесть и плохую растворимость в воде полевых шпатов. Они являются важнейшей составной частью гранитов и других горных пород. К алюмосиликатам с решетчатой структурой относятся *цеолиты (молекулярные сита)*.

Кристаллические алюмосиликаты, способные обменивать катионы металлов, которые входят в их состав, на катионы металлов, находящиеся во внешней среде, называются *ионитами*.

Специфическим свойством ионитов является их способность к ионно-обменной адсорбции.

Формула цеолита $(Na, Ca)O_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, где $n = 2-6$, $m = 0-8$; вместо натрия может содержаться калий, а кальций может быть заменен барием. Цеолиты широко применяют для водоумягчения (для этого используют пермутиты), для проведения очистки сточных вод ионообменным способом (при этом из них извлекают ценные или ядовитые соединения).

Минералы слоистой структуры. Они по строению подобны слюде. Слоистой структурой обладают разные виды слюд, тальк, каолинит, при этом структура слюд и каолинита сильно различается по строению.

Формула каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Он образует электрически нейтральные слои, свободно налагающиеся один на другой, которые свободно перемещаются друг относительно друга.

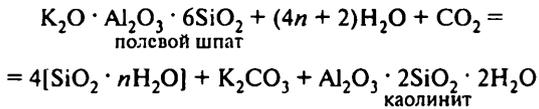
Слюды, формула которых $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, содержат отрицательно заряженные слои, между которыми находятся ионы металлов, за счет чего между ними реализуется ионная связь, обуславливающая более высокую твердость, чем связь в каолинитах, и способность легкого расщепления на очень тонкие пластинки.

Волокнистые алюмосиликатные минералы. К этим минералам относят различные *асбесты*, являющиеся алюмосиликатами с волокнистым строением. Ранее асбесты широко применяли как армирующие и изоляционные материалы; теперь их использование ограничено из-за канцерогенного воздействия на организм человека.

В природных условиях горные породы, содержащие алюмосиликаты, подвергаются разложению и выветриванию с образованием осадочных пород. Из алюмосиликатов образуются каолины, глины, песок и т. д. Рассмотрим особенности свойств, строения и применения каолина и глин.

Каолины — тонкодисперсные пластичные породы, являющиеся продуктом выветривания горных пород (главным образом полевых шпатов), которые состоят из каолинита и различных примесей (кварца, полевого шпата и др.).

Каолинит из полевого шпата образуется по схеме:



Различают первичные и вторичные залежи каолина.

Первичный каолин содержит большое количество примесей, имеет темноватый цвет.

Вторичный каолин практически не содержит примесей и имеет красивый белый цвет.

Каолин входит в состав различных глин. Он огнеупорен (до температуры 1750 °С), устойчив к действию кислот, кроме плавиковой (*почему?*), но достаточно хорошо разрушается щелочами (*почему?*). Каолин применяют в промышленности: лучшие сорта вторичного каолина используют для изготовления фарфора и изделий из него. Много каолина применяют для изготовления фаянса.

Глины — землистые осадочные породы, которые при смешивании с водой способны к набуханию и образованию тестообразных масс с высокой пластичностью.

При высыхании глинистого теста образуется достаточно прочный монолит, устойчивый в воздушной среде. Важнейшим свойством глинистых веществ является **набухаемость** — способность твердых веществ поглощать жидкость и за счет этого увеличиваться в объеме и массе. Глинистые вещества, как правило, тонкодисперсны. Они **гидрофильны**, т. е. способны к физико-химическому взаимодействию с молекулами воды.

В состав глин, кроме каолинита, входят и другие минералы: монтмориллонит (включает в свой состав алюминий, кремний, кислород), оксиды железа(III), цинка, кальция, магния, меди(II). Поэтому глины в своем большинстве окрашены в различные цвета — от коричневого до фиолетового (кроме светлых глин, образованных практически чистым каолинитом). **Глины** — это полиминеральные вещества, поэтому свойства различных глин сильно отличаются друг от друга. Частицы глин по размерам относятся к коллоидам (размеры 100—1 нм). В смесях глинистые коллоидные частицы имеют отрицательный заряд, поэтому под действием водных растворов солей (хлорида натрия и др.) глинистые почвы уплотняются. Это используют в гидротехническом строительстве. Однако широкое использование

этого метода уплотнения глин нерентабельно, так как соли, уплотняющие глины, приводят к засолению почв, что имеет вредные экологические последствия. Глины используют в качестве строительных материалов в регионах, где отсутствуют каменные или древесные материалы (применяют для изготовления саманных кирпичей). Из глин изготавливают водостойкий красный строительный кирпич, черепицу и т. д. Огнеупорные и тугоплавкие глины используют для изготовления керамики и изделий из нее. Из каолиновых глин получают фарфор, фаянс и изделия из них. Глина — сырье для производства цемента: вместо мергеля готовят смеси глин и известняка в определенных пропорциях и подвергают их обжигу (подробнее см. гл. 7).

Глины добывают, разрабатывая природные месторождения, что приводит к вредным с экологических позиций последствиям: нарушаются ландшафты, разрушаются природные биогеоценозы. В этой связи при добыче глин необходимо работы проводить так, чтобы они наносили меньший ущерб окружающей среде, а по мере проведения работ параллельно с ними необходимо осуществлять рекультивацию земель и восстановление разрушенных ландшафтов.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, что собой представляют соединения, содержащие кремний и алюминий, назовите группы этих веществ и их основные различия.

2. Назовите основные группы алюмосиликатов, кратко их охарактеризуйте.

3. Поясните, какие вещества относят к цеолитам, и обоснуйте области их применения.

4. Поясните, в чем состоят особенности глинистых материалов, назовите основные области их применения, обоснуйте свой ответ.

5. Поясните, что такое набухаемость, назовите вещества, которые обладают этим свойством, покажите роль этого свойства в применении данных веществ.

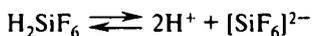
6.11. Общая характеристика карборунда и фторосиликатов

В строительстве широко используют фторосиликаты и карбид кремния. *Карборунд* (карбид кремния) SiC получают взаимодействием диоксида кремния с углеродом в электропечах при 2000—2200 °С за счет процессов:



Чистый карборунд — бесцветное кристаллическое вещество; технический карборунд окрашен в зеленый или сине-черный цвет. Это вещество немолекулярного строения, его кристаллическая решетка напоминает таковую для алмаза. В ней атомы углерода и кремния находятся в sp^3 -гибридном состоянии, имеют тетраэдрическое строение, с чем и связана высокая твердость карбида кремния (она практически такая же, как у алмаза). Карборунд широко используют как абразивный и огнеупорный материал, а также при изготовлении плит и покрытий полов в вокзалах метрополитена.

Большую роль в строительстве играют *фторосиликаты* (*кремнефториды*). Основой этих химических соединений является кремнефтороводородная (гексафторокремневодородная) кислота H_2SiF_6 , относящаяся к комплексным соединениям. В гексафторосиликат-ионе $[SiF_6]^{2-}$ четыре связи фтора с кремнием образованы по обменному, а две — по донорно-акцепторному механизму. Гексафторосиликат водорода является малоустойчивым газом, хорошо растворимым в воде. В водных растворах он более устойчив и является кислотой, так как способен к диссоциации по кислотному типу:



Его получают реакцией фтороводорода и тетрафторида кремния:



В строительстве широко используют соли кремнефтороводородной кислоты — фторосиликаты. Растворимые соли называют *флюатами*. Наиболее применяемые флюаты: фторосиликат алюминия $Al_2(SiF_6)_3 \cdot 6H_2O$, кальция $CaSiF_6 \cdot 2H_2O$, магния $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, цинка $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, хрома(III) $Cr_2(SiF_6)_3$, железа(III) $Fe_2(SiF_6)_3$. Фторосиликаты натрия и калия — малорастворимы, а бария — практически нерастворимы. Флюаты, как и другие фторосиликаты, можно получить из кремнефтороводородной кислоты и карбонатов соответствующего металла или другими способами.

Важнейшими свойствами, определяющими применение флюатов в строительстве, являются их взаимодействие с щелочами и карбонатами, входящими в состав строительного камня, в частности с карбонатом кальция. В процессе этих реакций получают фториды металлов и гидратированный гель диоксида кремния, образующий кислотоустойчивую защитную пленку, предохраняющую строительную конструкцию от коррозии бетона. Это свойство используют для получения кислотоупорных замазок и твердения жидкого стекла. Рассмотрим уравнения некоторых из рассмотренных процессов.

2. При образовании искусственного камня происходят различные физико-химические процессы, за счет чего объем возникающей твердой фазы увеличивается по сравнению с исходным объемом смеси.

Строительные вяжущие — это довольно многообразная группа веществ с разнообразными свойствами, поэтому они имеют несколько классификаций. Рассмотрим некоторые из них.

Классификация на основе происхождения. По этому признаку различают минеральные и органические вяжущие. К минеральным вяжущим относят гипсовые, известковые и различные виды цементов. Органическими вяжущими являются органические вещества, способные к полимеризации. Наибольшее значение в строительстве имеют минеральные вяжущие, которые по составу подразделяют на *известковые, гипсовые и цементные*.

Классификация на основе сроков твердения. По этому признаку выделяют *быстротвердеющие* (строительный гипс) и *медленнотвердеющие* (портландцемент) вяжущие.

Классификация на основе устойчивости искусственного камня в окружающей среде. По этому признаку вяжущие подразделяют на *воздушные* (известь, гипс; изделия из них устойчивы только в атмосфере) и *гидравлические* (портландцемент и др.; изделия из них устойчивы во всех средах, в том числе и в гидросфере).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, какие вещества называют вяжущими, приведите примеры таких веществ.

2. Поясните, в чем состоят особенности вяжущих, применяемых в строительстве.

3. Поясните, почему вода является наиболее применяемым жидким компонентом вяжущих, которые используются в строительстве.

4. Охарактеризуйте классификацию вяжущих, приведите примеры вяжущих разных классов.

7.2. Общая характеристика и классификация воздушных вяжущих. Известковые вяжущие

7.2.1. Классификация воздушных вяжущих.

Известковые вяжущие. Кипелка

В строительстве широко применяют *воздушные вяжущие* — вяжущие, образующие искусственный камень, устойчивый только в атмосферных условиях и теряют свою прочность в водной среде.

По составу воздушные вяжущие подразделяют на известковые, гипсовые, магниевые и др. Рассмотрим наиболее важные известковые вяжущие (известки).

Известками называют оксид и гидроксид кальция, а также некоторые смеси на основе гидроксида кальция (натровая или натронная известь и др.). В строительстве используют оксид и гидроксид кальция.

Техническое название оксида кальция — *кипелка*, или *негашеная известь* CaO . Это типичный основной оксид. Важнейшим для строительства свойством кипелки является ее взаимодействие с водой, сопровождающееся выделением большого количества теплоты, при этом смесь кипит, откуда и произошло название этой известки — *кипелка*. Взаимодействие оксида кальция с водой называется *гашением*, поэтому второе название — *негашеная известь*. Получают кипелку разложением карбоната кальция (*напишите уравнение этой реакции*).

Основная область применения — получение гашеной известки. Ее используют как добавку в бетонные смеси для повышения температуры жидкого бетона, что важно при проведении строительных работ при низких температурах в северных регионах или зимой в средней полосе России (*почему?*). Применяют ее и как добавку в гидравлические вяжущие для улучшения технологических свойств получающегося искусственного камня.

При работе с негашеной известью необходимо соблюдать технику безопасности, так как она, попадая на обнаженные участки тела и слизистые оболочки (глаз и др.), вызывает сильные, плохо заживающие термохимические ожоги. Нельзя допускать попадания кипелки в почву, так как она обладает сильным водоотнимающим средством, повышает температуру внешней среды, отрицательно воздействуя на почвенные организмы.

7.2.2. Гашеная известь

Гидроксид кальция Ca(OH)_2 называют *гашеной известью*, так как он является продуктом реакции гашения. Технические продукты гашеной известки имеют разные формы, свойства и названия. Рассмотрим их.

Пушонка — порошкообразный очень рыхлый продукт, занимающий большой объем; вещество белого или сероватого цвета; фактически это безводный гидроксид кальция. Получают пушонку взаимодействием 56 мас. ч. оксида кальция и 18 мас. ч. воды.

Известковое тесто — суспензия, получающаяся при смешивании 1 мас. ч. оксида кальция с 1 мас. ч. воды; тестообразная масса белого цвета.

Известковое молоко — суспензия, содержащая 70—80% воды, остальное — твердая фаза, частично растворенная.

Известковый раствор — смесь воды, гашеной извести и песка в определенных пропорциях, являющийся смесью истинного раствора и суспензии, образованной песком и нерастворившейся гашеной извести.

Пушонку используют для транспортировки гашеной извести (*почему?*). Известковое тесто применяют для изготовления известковых растворов, которые используют в штукатурных работах. Известковое молоко используют для побелки помещений. Гашеная известь применяется также как вяжущее при изготовлении различных строительных материалов. На основе гашеной извести получают искусственные камни, используя разные наполнители. Если наполнители химически не взаимодействуют с гидроксидом кальция (гранитная крошка, тонкоизмельченные горные породы инертного или основного характера), то твердое характеризуется следующими процессами.

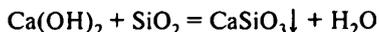
1. Избыток воды испаряется, что приводит к образованию коллоидных частиц гидроксида кальция; они коагулируют и образуют связующий каркас, механически укрепляющийся кристаллизацией.

2. Кристаллы гидроксида кальция срашиваются, заполняют объем камневидного тела, прочность которого возрастает.

3. С течением времени реализуется процесс *карбонизации*, приводящий к дальнейшему увеличению прочности камня.

Важно отметить, что высокая влажность и наличие большого количества углекислого или сернистого газа приводят к образованию кислых солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ или $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, т. е. к углекислотной коррозии (см. 7.11.1; 2.1).

Применение в качестве наполнителя кислых добавок (диоксид кремния и др.) приводит к изменению химизма твердения и повышению прочности искусственного камня. Наряду с процессами, описанными ранее, происходит взаимодействие гашеной извести с диоксидом кремния:



Эта реакция протекает и при получении силикатного кирпича; если в качестве кислотного вещества используют кварцевый песок, то реакцию проводят в автоклавах (пропаривание); при использовании трепела или диатомита (аморфный диоксид кремния) процесс протекает при обычных условиях.

Гашеную известь применяют в изготовлении силикатного кирпича, известково-шлакового цемента, известковых красок и др. Гидроксид кальция является медленнотвердеющим вяжущим и едкой щелочью. При работе с гашеной известью необходимо соблюдать технику безопасности, не допускать ее попадания на открытые участки тела, так как она вызывает химические ожоги, и работать в спецодежде, устойчивой к воздействию щелочей.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите основные группы воздушных вяжущих и поясните, почему они объединены в одну группу.
2. Напишите уравнение реакции гашения и назовите продукт реакции.
3. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства гашеной извести, и поясните, какие из этих свойств применяются в строительстве.
4. Назовите цвет фенолфталеина в известковом тесте (почему).
5. Приведите три обоснованных примера использования гашеной извести в строительстве.
6. Приведите обоснованные примеры, иллюстрирующие экологическую роль негашеной и гашеной извести в природе.

7.3. Общая характеристика и классификация гипсовых вяжущих. Строительный гипс

7.3.1. Основные понятия и классификация гипсовых вяжущих

Среди воздушных вяжущих значительную роль играют *гипсовые вяжущие*, основу которых составляет сульфат кальция.

Гипсовые вяжущие по срокам твердения подразделяют на быстро- и медленнотвердеющие. К быстротвердеющим относят строительный гипс, алебастр и вяжущие на его основе; медленнотвердеющие гипсовые вяжущие — ангидрит, экстрих-гипс.

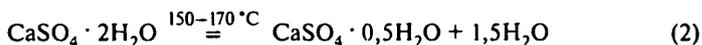
Сырьем для производства гипсовых вяжущих является природный (двуводный гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это твердое белое или сероватое вещество, малорастворимое в воде, в которой легко теряет свою прочность, но достаточно хорошо сохраняет ее в атмосферных условиях. Двуводный гипс является продуктом твердения гипсовых вяжущих и составляет основу строительных конструкций на основе гипсовых вяжущих. По составу различают несколько видов гипсовых вяжущих: строительный гипс, ангидрит и экстрих-гипс.

7.3.2. Общая характеристика строительного гипса

Строительный гипс иначе называют *полуводным гипсом* или *алебастром*. В некоторых случаях алебастр считают особым гипсовым вяжущим, так как полуводный гипс имеет различные кристаллические модификации и алебастру приписывают специфическую модификацию кристаллов; однако в ряде случаев понятия «алебастр» и «строительный гипс» употребляют как синонимы.

Полуводный гипс выражают формулами $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; последняя формула показывает *молярные* соотношения, означающие, что на 1 моль сульфата кальция приходится 0,5 моль воды; эта формула в большей части применяется в строительной химии. Для первой формулы применимы как молярные, так и условно-молекулярные представления; в последнем случае полуводный гипс является соединением двух условных молекул (формульных единиц вещества) с одной молекулой воды. Следует помнить, что сульфат кальция является веществом немолекулярной структуры.

Получение полуводного гипса состоит в обжиге природного гипса при $150\text{—}170\text{ }^\circ\text{C}$, при этом при разных режимах обжига получают различные кристаллические модификации, имеющие разные эксплуатационные свойства. Этот процесс можно выразить равноценными схемами (первая схема применима в классической химии; вторая — в строительной химии):



В зависимости от режима обжига получают разные кристаллические модификации полуводного гипса. Рассмотрим некоторые из них.

1. Альфа-полугидрат сульфата кальция представляет собой крупные кристаллы в виде длинных прозрачных игл или призм; $\rho = 2,7\text{ кг/дм}^3$. Получается при обжиге, осуществляемом при (1) схеме реакции и давлении 1,3 атм. Он является главной составной частью высокопрочного гипса, или алебаstra.

2. Бета-полугидрат сульфата кальция — мелкокристаллическое вещество с нечетко выраженными гранями, обладающее повышенной водопотребностью; $\rho = 2,67\text{ кг/дм}^3$. Это главная составная часть обычного строительного гипса. Получается при обычном давлении и нагревании ($150\text{—}170\text{ }^\circ\text{C}$).

Главным химическим свойством, которое определяет использование полуводного гипса в строительстве, является гидрата-

ция, которую можно охарактеризовать схемами (первая характерна для классической химии, вторая — для строительной химии):



Эта реакция экзотермическая. Она называется *затворением строительного гипса*. Вслед за ней происходит схватывание и твердение вяжущего, сопровождающееся образованием монолита, устойчивого в атмосфере и состоящего из двухводного гипса.

Полуводный гипс — быстротвердеющее вяжущее. Процесс схватывания начинается через 4 мин после смешивания вяжущего с водой, а завершается через 6—8 мин и самое позднее — через 30 мин.

Кристаллизация получающегося двухводного гипса завершается через 12 мин; конец кристаллизации можно установить по снижению температуры смеси, которая сразу после смешивания вяжущего с водой увеличивается до определенного предела, а потом начинает уменьшаться.

Полную прочность возникающий искусственный камень набирает через 2—3 ч (в зависимости от сорта вяжущего), при этом высокопрочный гипс имеет прочность от 90 до 240 кг/см², а обычный строительный гипс — 75—100 кг/см² (в зависимости от марки). Водопотребность строительного гипса составляет 60—80%, а высокопрочного — 35—45% от массы вяжущего. Образование искусственного камня из полуводного гипса — сложный физико-химический процесс, протекающий в несколько стадий.

I стадия. Затворение. Эта стадия состоит в том, что происходит взаимодействие полуводного гипса с водой, при этом образуется двухводный гипс, который малорастворим в воде. По мере его образования раствор насыщается, возникают центры кристаллизации, превращающиеся в коллоидные частицы, способные к коагуляции, за счет которой возникает суспензия двухводного гипса.

II стадия. Схватывание. Процесс схватывания состоит в том, что возникшие микрокристаллы двухводного гипса растут в массе и размерах, переплетаются, вязкость системы резко увеличивается, жидкая фаза загустевает, пластичность массы уменьшается и возникает камневидное тело с низкой прочностью.

III стадия. Твердение. Суть этой стадии состоит в потере кристаллической воды. Прочность камневидного тела резко возрастает за счет дальнейшего роста и сращивания кристаллов двухводного гипса. Длительность этой стадии составляет несколько

часов. В результате завершения этой стадии возникает достаточно прочное камневидное тело заданной при обработке формы. Прочность зависит от марки исходного вяжущего. Тело сохраняет прочность в атмосфере и теряет ее в водной среде.

Положительные свойства полуводного гипса как вяжущего состоят в быстроте его схватывания, получении изделий с ровными и гладкими стенками красивого белого цвета (последнее характерно для алебаstra), увеличении объема изделия по сравнению с исходным объемом смеси (объем увеличивается примерно на 1%). Увеличение объема позволяет получить полно заполненные формы и исключает дополнительную обработку готового изделия. Полуводный гипс можно применять для работ при низких температурах, так как процесс его затворения и схватывания экзотермичен. Недостатками этого вяжущего являются невысокая водостойкость и морозостойкость влажных гипсовых изделий. Полуводный гипс широко используют при изготовлении известково-гипсовых строительных растворов, применяемых в штукатурных работах, для производства сухой штукатурки, перегородочных плит, панелей и других строительных деталей. Алебастр используют для изготовления внутренних архитектурных украшений и скульптур малых форм. В последнее время разработан новый вид вяжущих — гипсоцементно-пуццолановые вяжущие на основе гипса, цемента и шлаков. Полуводный гипс можно применять как в чистом виде, так и с наполнителями в приготовлении гипсобетона. Применяют гипсобетон при изготовлении искусственного мрамора, форм для отливки керамических изделий и для других целей.

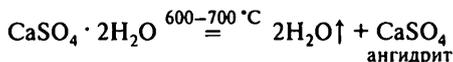
Задания для самостоятельной работы

1. Назовите основные группы гипсовых вяжущих и поясните, на каком основании их объединяют в одну группу.
2. Поясните, чем строительный гипс отличается от алебаstra.
3. Напишите схемы получения полуводного гипса, назовите условия протекания этой реакции.
4. Охарактеризуйте процессы, протекающие при затворении, схватывании и твердении полуводного гипса.
5. Приведите три обоснованных примера использования полуводного гипса, указав его позитивные и негативные качества как вяжущего.

7.4. Ангидритовый цемент и экстрих-гипс

При термической обработке природного гипса можно получить как полуводный, так и безводный сульфат кальция CaSO_4 , который называют ангидритом. Он составляет основу вяжущего,

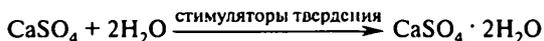
называемого *ангидритовым цементом*. Эта реакция протекает при 600—700 °С по схеме:



Ангидрит — природный минерал, образующий залежи, из которых его можно добывать.

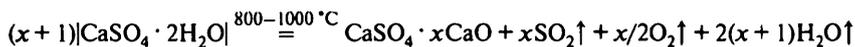
Ангидритовый цемент относится к *медленнотвердеющим* вяжущим. Для ускорения процессов твердения в смесь ангидрита и воды вводят *стимуляторы твердения*, которыми являются оксид кальция, гидросульфат натрия, сульфат железа(II) и др.

Процессы затворнения, схватывания и твердения ангидрита напоминают описанные процессы для полуводного гипса с той лишь разницей, что в основе их лежит реакция



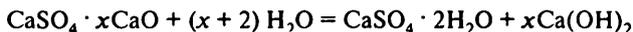
Ангидритовый цемент применяют в строительстве для изготовления шлакобетонных покрытий полов, в кирпичной кладке и в производстве теплоизоляционных материалов.

К гипсовым вяжущим относится и экстрих-гипс, являющийся смесью безводного сульфата кальция и кипелки. Его эмпирическая формула $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{CaO}$, где x — число моль оксида кальция, приходящееся на 1 моль сульфата кальция; значение x зависит от условий обжига. Экстрих-гипс получают обжигом природного гипса при 800—1000 °С:



Его можно получать и обжигом природного ангидрита.

Схватывание и твердение экстрих-гипса протекает аналогично таковому для ангидрита с той лишь разницей, что нет необходимости введения стимулятора твердения (СаО входит в состав вяжущего), и кроме двухводного гипса при твердении образуется гашеная известь. Затворение и схватывание идет по схеме:



Применяют экстрих-гипс там же, где и ангидритовый цемент.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, к какой группе вяжущих по срокам твердения относят ангидритовый цемент и экстрих-гипс, напишите их эмпирические формулы.

2. Охарактеризуйте особенности схватывания и твердения ангидритового цемента и экстрих-гипса; напишите схемы реакций их схватывания; назовите условия протекания этих процессов.

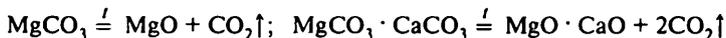
3. Рассчитайте процент потери массы при получении из природного гипса (исходя из схем реакций получения соответствующего вяжущего): а) полуводного гипса; б) ангидритового цемента; в) экстрих-гипса ($x = 2$).
Ответ: а) 15,7%; б) 20,93%; в) 51,93%.

7.5. Общая характеристика магниезальных вяжущих

Магниезальные вяжущие относят к воздушным вяжущим.

Вяжущие, содержащие в своем составе магний, называются *магниезальными вяжущими*.

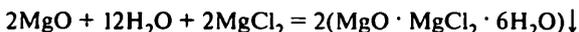
Среди магниезальных вяжущих наиболее важны MgO — жженая магнезия (каустический магнезит) и MgO · CaO — жженный доломит (каустический доломит). Их получают обжигом магнезита MgCO₃ или доломита MgCO₃ · CaCO₃:



При получении конструкций на основе магниезальных вяжущих их смешивают с водными растворами хлорида или сульфата магния и наполнителем. Процессы схватывания и твердения характеризуются схемами:



Основной хлорид магния кристаллизуется с пятью молекулами воды, поэтому реакция жженой магнезии с водой характеризуется уравнением



В целях упрощения можно затворение и твердение характеризовать приведенными схемами (1) и (2).

Химизм твердения жженой магнезии и каустического доломита при использовании сульфата магния выражают схемами:



Магниезальные вяжущие применяют для изготовления силиката, фибролита (материалов, получающихся при смешивании древесных стружек, опилок с магниезальными вяжущими). Высокопрочные материалы получают при использовании в качестве наполнителей кварцевого песка, молотого кварца и тонкоизмельченных кремнистых пород. Для получения на основе магниезальных вяжущих камневидных тел, устойчивых в водной среде, к исходным смесям в водную фазу добавляют раст-

воримое стекло (силикат натрия и др.). За счет процессов гидролиза, который в данных условиях протекает практически полностью, частицы исходных материалов склеиваются гидратированным гелем диоксида кремния, который придает устойчивость получающемуся искусственному камню в водной среде.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему магнезиальные вяжущие относят к воздушным вяжущим.

2. Назовите известные вам виды магнезиальных вяжущих и напишите уравнения реакций их получения.

3. Охарактеризуйте процессы, протекающие при затворении, схватывании и твердении магнезиальных вяжущих, и области их применения.

7.6. Общая характеристика и классификация гидравлических вяжущих

Строительство невозможно представить без применения гидравлических вяжущих, из которых изготавливается большинство строительных конструкций.

Вяжущие, в результате твердения и схватывания которых образуется искусственное камневидное тело, устойчивое в водных и других средах, называются *гидравлическими вяжущими*.

Основу гидравлических вяжущих составляют различные виды цементов.

Тонкоизмельченные смеси различных силикатов, получаемые после обжига смесей известняка и глины (искусственных или природных), называются *цементами*.

Большинство гидравлических вяжущих являются *медленотвердеющими*. В последнее время разработаны и разрабатываются гидравлические вяжущие с уменьшенным сроком твердения. Такими вяжущими являются гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, в состав которых входит полуводный гипс, фосфогипс и др. По минералогическому составу гидравлические вяжущие подразделяют на *портландцементы*, *глиноземистые* и *пуццолановые* цементы. По компонентному составу портландцементы подразделяют на *алитовые*, *белитовые* и *целитовые*. Все гидравлические вяжущие подразделяют по прочности камневидного тела, т. е. по *маркам*. Цемент марки 400 означает, что камневидное тело выдерживает нагрузку в 400 кг/см^2 . Это вяжущее дает высокопрочный бетон. В некоторых случаях допустимо применение вяжущего с маркой 150. Важным признаком гидравлического вяжущего является содержание в нем оксида кальция. По этому признаку гидравлические вяжущие подразделяют на

высокоосновные и низкоосновные: портландцементы — высокоосновны; глиноземистые — низкоосновны.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем гидравлические вяжущие отличаются от воздушных; приведите примеры таких вяжущих (по одному примеру).

2. Назовите группы гидравлических вяжущих, различающихся по: а) составу; б) основности; в) по прочности образующегося из них камня.

3. Поясните, что означает выражение «цемент марки 300», и назовите марку высокопрочного цемента.

7.7. Состав и получение портландцементов

Портландцементами называют высокоосновные поликомпонентные гидравлические вяжущие, содержащие соединения кальция, кремния, алюминия, железа, получаемые при обжиге природных смесей типа мергелей или искусственных смесей, близких к ним по составу.

Природные смеси известняка и глины в отношении 3 : 1 называют *мергелями*.

Месторождения мергелей в России имеются под Новороссийском и в других местах.

Обычно состав портландцементов выражают в виде содержания оксидов: 60—68% CaO; 18—26% SiO₂; 4—9% Al₂O₃ и 0,3—6% Fe₂O₃ по массе. В портландцементе содержится до 2% примесей, которыми являются триоксид серы, диоксид углерода, вода, оксиды калия, натрия, магния и других металлов. Следует помнить, что портландцемент *не является смесью* оксидов; эти оксиды образуют друг с другом химические соединения. В составе портландцементов содержатся четыре главных минерала (в небольших количествах могут присутствовать и другие минералы): 1) **алит** (трехкальциевый силикат) 3CaO · SiO₂ (схематически C₃S), содержание — 37—60% по массе; 2) **белит** (двухкальциевый силикат, ортосиликат кальция) 2CaO · SiO₂(C₂S); 15—37%; 3) **трехкальциевый алюминат** 3CaO · Al₂O₃(C₃A); 4) 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃(C₄AF) — **четырехкальциевый алюмоферрит**. Два последних минерала образуют единое составляющее портландцементов — **целит**. Содержание целита составляет 20—26%.

Исходя из минералогического состава, различают *алитовые*, *белитовые* и *целитовые* портландцементы (они содержат максимальное количество соответствующего минерала: алитовые —

60% и т. д.). Имея много общего в своих свойствах, такие цементы характеризуются определенными различиями, что позволяет применять их в разных условиях. *Алитовый* цемент является наиболее *основным* (содержит наибольший процент оксида кальция), поэтому он образует бетон с наибольшей щелочностью пробной жидкости, что способствует высокой сохранности стальной арматуры. Пониженное содержание алита в цементе делает бетон устойчивым к сульфатной коррозии.

Цемент получают обжигом природных (мергеля) или искусственных смесей глины и известняка в определенных массовых отношениях (1 : 3). Сырье подвергают обжигу в *цементных* печах длиной 100—170 м и диаметром около 5 м (печи цилиндрические, наклонные), которые медленно вращаются. Температура в печах колеблется от 100 до 1500 °С и зависит от зоны печи. При вращении печи обжигаемая масса медленно перемещается из одной зоны в другую, спекается и образует монолитную пористую массу — *клинкер*. Клинкер подвергают грубому измельчению, удаляют из цементной печи и направляют на мельницы, где производят тонкий помол, получая при этом товарный продукт — *цемент* различных марок. В цементной печи различают шесть зон. Рассмотрим процессы, протекающие в этих зонах.

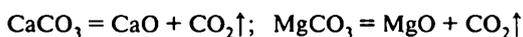
Зона I. Зона удаления воды. Температура зоны от 100 до 500 °С; минералы сырья теряют поглощенную (конденсированную, адсорбционную и капиллярную) и частично кристаллогидратную воду.

Зона II. Зона полной дегидратации. Температура зоны 550—900 °С. В этой зоне удаляется любая вода, в том числе и конституционная, т. е. той, которая входит в состав минерала не в виде молекул, а в составе функциональных групп; так, гидроксид кальция разлагается до воды и оксида кальция.

Зоны I и II занимают 50—60% от всей длины цементной печи.

Зона III. Зона взаимодействия оксидов в твердом состоянии. Температура зоны от 920 до 1200 °С; протекают процессы:

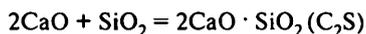
1. Термическая диссоциация карбонатов кальция и магния:



2. Образование метаалюмината кальция:

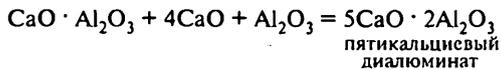


3. Частичное получение белита:



Зона IV. Зона взаимодействия оксидов в твердом состоянии. Температура зоны от 1000 до 1250 °С. В ней протекают следующие процессы:

1. Взаимодействие метаалюмината кальция с оксидами Са и Al:



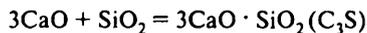
2. Окончательное образование белита (см. схему III, частичное получение белита).

3. Частичное образование трехкальциевого алюмината:

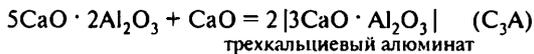


Зона V. Зона окончательного образования клинкера. Температура зоны 1300—1450 °С; происходит окончательное образование всех минералов, составляющих цемент; все вещества спекаются, образуя монолитную пористую массу — *клинкер*. Протекают процессы.

1. Образование алита:



2. Образование *целита* (образуется четырехкальциевый алюмоферрит и трехкальциевый алюминат):



Химические процессы, протекающие при образовании цементного клинкера, более сложны и многообразны, но рассмотренное выше дает общее представление о химизме получения клинкера.

Зона VI. Зона охлаждения и удаления клинкера из печи. Температура зоны от 1200 до 1000 °С. Эта зона включает нижнюю часть цементной печи и занимает небольшую часть ее объема.

Цементная печь работает непрерывно: в нее *постоянно* вводят сырье и удаляют образовавшийся цементный клинкер специальными приспособлениями. После окончательного охлаждения куски клинкера поступают в специальные мельницы, где диспергируются (измельчаются) до коллоидного состояния и превращаются в цемент, затариваются и поступают сначала на склад, а потом к потребителю. Для улучшения технологических свойств портландцементов в их состав вводят различные добав-

ки. Для регулирования сроков схватывания в цемент добавляют полуводный гипс и некоторые другие вещества; для повышения прочности искусственного камневидного тела вводят хлорид кальция и др. Вносят и вещества, повышающие морозостойкость получающегося цементного камня. Для оптимизации процессов, протекающих при размалывании клинкера, в смесь, подвергающуюся диспергированию, вводят ПАВ (поверхностно-активные вещества). С целью предотвращения коррозии строительных конструкций, для производства которых используют портланд-цемент, в него вносят вещества антикоррозионного воздействия. В последнее время с целью утилизации отходов разных отраслей промышленности (энергетической и др.) при получении цементов используют золы и шлаки (подробнее см. 7.10).

Производство цементов является экологически вредным, поэтому необходима система мер по обеспечению экологической безопасности. При получении цемента в производственных условиях происходит образование и выделение во внешнюю среду большого количества пыли, содержащей различные твердые оксиды, в том числе диоксид кремния (вызывает силикоз при попадании в органы дыхания). Попадание цементной пыли на растения вызывает нарушение транспирации (за счет закупорки устьиц) и фотосинтеза (пыль непроницаема для световых лучей). Перед производственниками стоит задача разработки технологий, предотвращающих попадание цементной пыли в окружающую среду, что сэкономит ценный производственный продукт и предотвратит его негативное воздействие на биоту. Важным природоохранным мероприятием является и снижение расходов цемента при производстве строительных работ, что позволит сократить масштабы производства цемента, а это снизит затраты на строительство в целом и приведет к разным позитивным эффектам в разрешении различных экологических проблем.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите основные зоны цементной печи и поясните, для чего эти зоны существуют.

2. Охарактеризуйте физико-химические процессы, протекающие: а) в первой и третьей зонах цементной печи; б) во второй и шестой зонах цементной печи; в) в четвертой и пятой зонах цементной печи.

3. Назовите виды добавок, вводимых в цемент с целью корректировки свойств получающегося искусственного камня и оптимизации процессов получения цемента.

4. Охарактеризуйте экологические проблемы, возникающие в производстве цемента, и мероприятия, позволяющие смягчить эти проблемы.

7.8. Затворение, схватывание и твердение бетонов на основе портландцементов

При смешивании цемента с водой и наполнителями происходит связывание отдельных частиц в единый монолит, в результате чего образуется искусственный цементный камень.

Смесь вяжущего (цемента) с водой затворения, наполнителями и добавками, улучшающими технологические свойства цементного теста и получающегося искусственного камня, называется *бетоном*.

Бетонами называют искусственные камни, получающиеся из бетонных смесей (вяжущее, вода, наполнители, добавки).

Бетоны по агрегатному состоянию подразделяют на *жидкие* (*бетонные смеси*) и *твердые*. По характеру наполнителей среди твердых бетонов выделяют *обычные* и *мелкозернистые* (*песчаные*) бетоны. Бетоны, заполнителем в которых является кварцевый песок, называются *песчаными* или *мелкозернистыми*. Бетоны, заполнителем в которых являются кварцевый песок, галька, гравий, щебень, называются *обычными*. По плотности твердые бетоны подразделяют на *плотные* и *легкие*. Песчаные бетоны относят к плотным, а газобетоны — к легким бетонам.

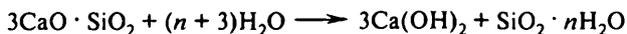
Жидкие бетоны при затворении и схватывании превращаются в твердые, образующие искусственное камневидное тело определенной прочности за счет протекания сложных физико-химических процессов. Их подразделяют на несколько последовательно протекающих стадий. Рассмотрим их.

Стадия затворения. Стадия состоит из нескольких процессов.

1. *Гидролиз силикатов.* Ему в основном подвержен алит (в большом избытке воды гидролизуются и другие компоненты цемента). В производственных условиях реализуется первая стадия гидролиза алита, создающая сильнощелочную среду:



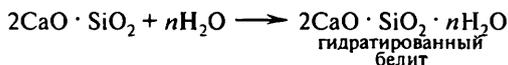
Теоретически возможен процесс полного гидролиза (реально не протекает, так как для получения жидкого бетона воды берут значительно меньше, чем это необходимо для протекания полного гидролиза):



При смешивании воды и цемента твердые частицы сначала смачиваются, и на их поверхности возникает избыток воды (по сравнению с внутренней частью частицы), поэтому процессы на поверхности и внутри частицы различны (на поверхности части-

цы гидролиз реализовался и протекает следующая стадия, а внутри частицы гидролиз только начинается и т. д.).

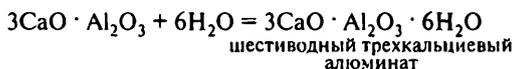
2. **Гидратация белита.** Процесс возможен в сильнощелочной среде:



Гидролиз алита и гидратация белита протекают с небольшой разницей во времени, поэтому процессы 1 и 2 можно характеризовать одним уравнением

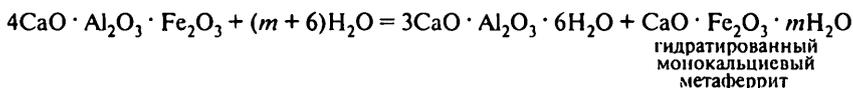


3. **Гидратация целита.** Состоит из двух реакций — взаимодействия с водой трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита:

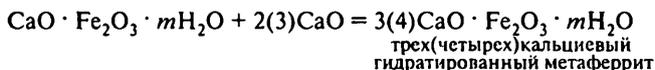


Эта реакция протекает с большой скоростью.

Взаимодействие четырехкальциевого алюмоферрита с водой протекает в две стадии. В *первой* стадии он разрушается, образуя шестиводный трехкальциевый алюминат и гидратированный монокальциевый метаферрит:



Во *второй* стадии гидратированный монокальциевый метаферрит реагирует со «свободной» негашеной известью:



Процессы, протекающие при затворении жидкого бетона, более сложны и многообразны (состав цемента более сложен), но этого достаточно для характеристики химизма затворения бетона.

Стадия коллоидации. В этой стадии образующиеся продукты гидратации компонентов цемента, нерастворимые в насыщенном водном растворе гашеной извести, образуют центры коллоидных частиц, которые укрупняются и образуют сначала золь, а потом гель. В конце стадии коллоидации образуется камневидное тело с небольшой механической прочностью, способное к *тиксотропии*, которая имеет большое значение в технологии строительных работ, так как позволяет получать высококачественные изделия строительной индустрии (*почему?*).

3. Стадия кристаллизации и окончательного твердения.

Эта стадия состоит в том, что в завершении стадии коллоидации возникают мелкие кристаллы, которые растут, срачиваются с другими кристаллами, за счет чего возникает высокопрочное искусственное камневидное тело. Это тело теряет способность к *тиксотропии* и становится относительно хрупким. Механическая прочность и хрупкость искусственного тела зависит от марки цемента.

При обычном течении процессов твердения максимальная прочность достигается через 28 сут после затворения (в режиме «нормального твердения»). Если возникает необходимость ускорения процессов твердения, изделия из бетона подвергают автоклавной обработке при повышенных температурах и давлении, получая изделия необходимой прочности через 12—15 ч после приготовления цементного теста. В некоторых случаях для ускорения процессов твердения применяют специальные добавки (хлорид кальция и др.). Режим твердения зависит от технологии изготовления строительных конструкций и задач, которые ставятся при их изготовлении. Иногда возникает необходимость замедления процессов твердения, в этом случае используют замедлители твердения (сода и др.).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, что такое бетон, и назовите важнейшие его виды.
2. Напишите схемы процессов, протекающих при затворении цемента.
3. Поясните, чем исходный цемент отличается от цемента, обработанного водой через сутки.
4. Назовите стадии затворения и твердения жидкого бетона; кратко охарактеризуйте две последние стадии.
5. Поясните, как можно усилить и затормозить процессы твердения бетона и какое это имеет значение в строительстве.

7.9. Глиноземистый цемент

В строительстве кроме высокоосновных цементов применяют и низкоосновные, к которым относят глиноземистые цементы.

Низкоосновные гидравлические вяжущие, главной основной частью которых является монокальциевый алюминат, называются *глиноземистыми цементами*.

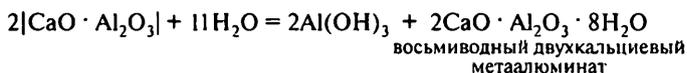
Глиноземистые цементы состоят из монокальциевого алюмината $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (главный минерал), пятикальциевого метаалюмината $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и трехкальциевого пентаалюмината. Эти цементы могут содержать двухкальциевый алю-

мосиликат $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, белит и четырехкальциевый алюмоферрит (см. 7.7). Сырьем для получения глиноземистого цемента является смесь известняка и бокситов (частично гидратированного оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) в примерном отношении 1 : 1,25 (известняк : боксит).

Сырье подвергают обжигу при температуре выше 1500°C (иногда при 1400°C). Полученное после обжига вещество дробят и далее размалывают на шаровых мельницах. Химизм получения глиноземистого клинкера упрощенно выражают схемой:



Процессы затворения, схватывания и твердения бетонов на основе глиноземистых цементов аналогичны охарактеризованному в 7.8, но они проще по химизму (стадия затворения). Упрощенно химизм затворения выражают схемой



Реально эти процессы более сложны и многообразны, но эта схема достаточно полно характеризует затворение бетона на основе глиноземистых цементов. Камневидное тело, возникшее в результате затворения, схватывания и твердения бетонов на основе глиноземистых цементов, состоит в основном из восьми-водного двухкальциевого метаалюмината. Как следует из приведенной схемы затворения, процесс состоит из гидролиза монокальциевого алюмината, сопровождающегося образованием малодиссоциирующего гидроксида алюминия и двухкальциевого метаалюмината, который гидратируется с образованием восьми-водного двухкальциевого метаалюмината. Эта реакция экзотермическая; она сопровождается выделением большого количества теплоты, поэтому глиноземистый цемент применяют в строительных работах при низких температурах. Глиноземистые цементы характеризуются некоторыми особенностями по сравнению с портландцементами.

1. При изготовлении бетонов на основе глиноземистых цементов используют большее водоцементное отношение, так как у них большая водопотребность для процессов гидролиза и гидратации.

2. В цементном камне, полученном на основе глиноземистых цементов, отсутствует свободная гашеная известь. Это, с одной стороны, повышает стойкость таких бетонов к углекислотной коррозии, но, с другой стороны, не позволяет создать высокую щелочность поровой жидкости бетона, за счет чего понижается способность стальной арматуры к пассивации и металлическая

часть железобетона приобретает высокую склонность к коррозии.

3. При затворении, схватывании и твердении глиноземистых бетонов выделяется значительное количество теплоты, что позволяет применять их для производства строительных работ в районах с холодным климатом.

4. Твердые глиноземистые бетоны не содержат шестиводного трехкальциевого алюмината, что делает их высокоустойчивыми к сульфатной коррозии, поэтому их применение — эффективное средство борьбы против этого вида коррозии бетонов.

Но глиноземистые бетоны дороже бетонов на основе портландцементов, поэтому их применение не всегда экономически оправдано. Более широкому применению таких бетонов мешает их высокая коррозионная агрессивность по отношению к стальной арматуре. Цементы, в том числе и глиноземистые, широко применяют в строительстве, так как большинство строительных конструкций изготавливают из бетонов, реже из кирпича, дерева или других материалов. Запасы сырья, применяемого для производства цемента, ограничены и при их добыче возникают различные экологические проблемы. Это требует экономного расходования цемента и разработки мер по оптимизации технологии их производства, способствующей минимизации его потерь и непопадания в природную окружающую среду. Кроме того, реализуется утилизация отходов производства в свете использования их как сырья для производства новых видов вяжущих, успешно заменяющих традиционные виды цемента.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, в чем состоит отличие глиноземистых цемента от портландцемента.

2. Охарактеризуйте процессы, протекающие при затворении, схватывании и твердении глиноземистых цемента.

3. Рассчитайте объем газа, выделяющегося при получении 3,16 т глиноземистого цемента при 100%-м выходе. *Ответ:* 224 м³.

4. Обоснуйте области применения глиноземистого цемента.

7.10. Зола и шлаки

Решение экологических проблем, связанных с производственными отходами, имеет первостепенное значение на современном этапе развития цивилизации. Строительная индустрия является одной из немногих отраслей промышленности, способных утилизировать отходы других отраслей промышленности. Тепловые электрические станции (ТЭС) производят перспективные для использования в строительной индустрии отходы

производства — золы и шлаки, близкие по составу к сырью, из которого получают гидравлические вяжущие.

Топливные золы ТЭС применяют в строительстве для изготовления известково-зольных вяжущих, золопортландцементов, как добавки к различным цементам, для изготовления заполнителей. Их применяют при изготовлении шлаковой ваты, асфальтобетона, тяжелых и легких бетонов (в том числе и газобетона), в производстве силикатного кирпича и т. д. Гранулированные шлаки ТЭС применяют при изготовлении тяжелых бетонов. Из зол и шлаков возможно производство практически всех строительных материалов, изделий и конструкций, необходимых для возведения промышленных и гражданских зданий, дорожных и гидротехнических сооружений. Золы и шлаки образуются при сжигании кусков или пылевидного топлива в ТЭС и являются продуктами высокотемпературной обработки (1200—1770 °С) минеральной, несгорающей части топлива, образуя отходы в форме *золы уноса* и шлака.

Минеральная, несгорающая часть топлива включает глинистые минералы, слюды, полевые шпаты, кварц, сульфиды, оксиды и гидроксиды железа, карбонаты кальция, магния и т. д. При сжигании топлива эти минералы подвергаются различным превращениям, в результате чего образуются зольные вещества разного химического состава. В состав зол, кроме неорганических веществ, могут входить различные несгоревшие органические соединения. Получающиеся твердые зольно-шлаковые отходы обрабатывают, получая вещества, которые можно использовать в строительной индустрии (применяют гидравлический и пневматический способы удаления золы из бункеров и золоуловителей, получая продукты определенного гранулометрического состава).

Химический состав зол и шлаков ТЭС зависит от состава сжигаемого топлива, режима сжигания, способа улавливания и отбора. Они, в основном, состоят из диоксида кремния (40—58%), оксида алюминия (21—27%), оксида кальция (4—6%), оксида железа(III) (4—17%), оксида натрия (0,4—14%), оксида калия (0,4—4,7%). Кроме этих соединений, в состав зол входят оксиды серы(VI), магния, титана(IV). Для получения высококачественных строительных материалов в составе зол содержание SO_3 не должно превышать 3%, свободного CaO — не более 5% (это относится и к MgO); сумма K_2O и Na_2O — не более 3%. В золах должно быть не менее 40% SiO_2 либо не менее 50—70% суммы названных выше оксидов кремния, алюминия и железа.

Минерально-фазовый состав зол и шлаков ТЭС весьма многообразен. Он включает в себя аморфную и кристаллическую фазы неорганических веществ, при этом аморфная часть может

быть стеклообразным и аморфизированным глинистым веществом. Кристаллическая часть включает кварц, полевые шпаты, кристаллические новообразования, возникшие при сжигании топлива (гематит, метаалюминат кальция и др.) и т. д. Стекло в золах представляет собой силикаты, алюмосиликаты и др. Оно может быть бесцветным, желтым, бурым, черным и т. д. От состава аморфной части зависит химическая активность золы. Для улучшения эксплуатационных свойств золы ее необходимо измельчать в мельницах, что приводит к повышению однородности гранулометрического состава и гидравлической активности полученного материала.

Среди физических свойств зол и шлаков наибольшее значение имеют их гранулометрический состав, насыпная и истинная плотность. Считается оптимальным такой гранулометрический состав зол, который соответствует удельной поверхности от 2700 до 4000 см²/г, т. е. золы должны состоять из мелких фракций. Установлено, что высокими эксплуатационными свойствами обладают золы, для которых насыпная плотность составляет от 600 до 1300 кг/м³.

Важнейшей особенностью химических свойств зол, определяющей возможность их использования в качестве вяжущих, является их взаимодействие с водой. Установлено, что большинство зол и шлаков не способны непосредственно реагировать с водой; это характерно только для высококальциевых зол, содержащих свободные оксиды кальция и магния. Однако аморфные компоненты зол и шлаков обладают *пуццолановой активностью*, т. е. *способностью при обычных температурах химически связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых веществ*. Пуццолановая активность характерна и для вулканических пород — *пуццоланов* (отсюда и название — пуццолановая активность). Пуццолановая активность делает возможным *гидравлическое* твердение вяжущих, содержащих золы.

Пуццолановая активность характерна для продуктов обжига глин: аморфного глинистого вещества (Al₂O₃ · 2SiO₂ — метаканлинит и др.), аморфного диоксида кремния и оксида алюминия, алюмосиликатного стекла и др.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему золы и шлаки ТЭС можно использовать при изготовлении строительных конструкций (на двух обоснованных примерах).

2. Поясните, где в строительстве применяют топливные золы и шлаки.
3. Назовите важнейшие компоненты топливных зол, обоснуйте их примененис для изготовления разных вяжущих, в том числе и пуццолановых.

7.11. Коррозия бетона и борьба с ней

7.11.1. Общая характеристика процессов коррозии бетона

Важнейшее свойство строительных конструкций — их прочность, которая может значительно понижаться за счет коррозии бетона.

Разрушение структуры искусственного или естественного камня за счет различных физико-химических процессов, которые протекают под воздействием агрессивных факторов среды, приводящее к сильному ухудшению физико-механических свойств камневидных тел, называется *коррозией бетона*.

Коррозия бетона многообразна, так как в ее основе реализуются разные физические, химические и физико-химические процессы. Различают физическую, химическую и физико-химическую коррозию бетона. Различные бетоны склонны к разным видам коррозии.

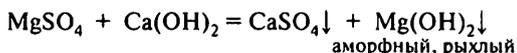
Физическая коррозия. Этот вид коррозии связан с вымыванием легкорастворимых компонентов, входящих в состав камневидного тела, что приводит к появлению каверн, пустот, мелких и крупных полостей. Это резко снижает механическую прочность строительной конструкции и может привести к ее разрушению. Из бетона легко вымываются гидроксид и сульфат кальция, аморфные, легко разрушающиеся гидроксиды алюминия и магния и т. д. Физическая коррозия характерна для объектов на основе портландцементов и воздушных вяжущих.

Химическая коррозия. Ее основу составляют химические реакции, сопровождающиеся образованием легкорастворимых веществ, вымывающихся из камневидного тела. Наиболее распространенными видами химической коррозии бетона являются углекислотная, магниезиальная, кислотная и щелочная. Рассмотрим некоторые из них.

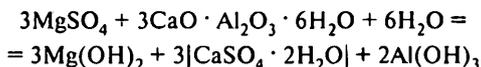
1. **Углекислотная коррозия бетона.** Процессы углекислотной коррозии обусловлены взаимодействием водного раствора углекислого газа (агрессивной углекислоты; см. 4.3) с карбонатом кальция и образованием растворимого гидрокарбоната каль-

ция (см. 4.1.3, свойство 2.3.1), способного к вымыванию. На поверхности строительных конструкций всегда содержится карбонат кальция, получающийся при реакции карбонизации (взаимодействия гидроксида кальция, образовавшегося при гидролизе алита, с углекислым газом, содержащимся в воздухе).

2. Магнезиальная коррозия бетона. Разрушение бетона за счет магнезиальной коррозии связано с тем, что содержащиеся в природных водах хлорид и сульфат магния реагируют с гидроксидом кальция поровой жидкости бетона, образуя рыхлый аморфный осадок гидроксида магния, легко вымывающегося из камневидного тела. При этом протекает реакция



Образующийся *сульфат кальция* очень опасен для бетона, так как он провоцирует сульфатную коррозию. При магнезиальной коррозии поровая жидкость бетона обедняется гидроксидом кальция, что приводит к снижению pH среды и усилению коррозии стальной арматуры в железобетоне. Внедрение в бетон сульфата магния приводит к разрушению гидратированного трехкальциевого алюмината, что снижает прочность цементного камня. Воздействие сульфата магния на один из компонентов целита протекает по схеме:

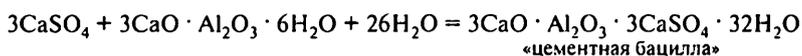


3. Другие виды химической коррозии. На практике встречаются кислотная и щелочная коррозия бетона. *Кислотная* коррозия возникает за счет воздействия минеральных или органических кислот, образующихся в результате жизнедеятельности различных организмов. К кислотной коррозии склонны бетоны, содержащие в своем составе большое количество целита. Кислоты взаимодействуют с гидроксидом кальция поровой жидкости, что приводит к смещению равновесия в процессах взаимодействия минералов цемента с водой.

Щелочная коррозия протекает под воздействием щелочей (гидроксидов натрия и калия). К этому виду коррозии склонны бетоны на основе глиноземистого цемента, что связано с наличием в них большого количества амфотерного оксида алюминия.

Физико-химическая коррозия бетона. Она состоит в том, что за счет протекания химической реакции возникают физические процессы, разрушающие строительную конструкцию (или значительно снижающие ее прочность). Таким видом коррозии

бетона является *сульфатная* коррозия. Для реализации сульфатной коррозии необходимо наличие в агрессивной среде *сульфат-ионов*. Эти ионы содержатся в морской или в жесткой воде в виде солей кальция, магния или натрия. Для протекания сульфатной коррозии необходим *сульфат кальция*, который может получаться при попадании сульфат-ионов в поровую жидкость, содержащую ионы кальция. Сульфат кальция, вода и гидратированный целит вступают в реакцию с образованием гидросульфатоалюмината, называемого «*цементной бациллой*». Это вещество обладает большим объемом (он в 4,7 раза больше исходного объема реагирующей смеси), за счет чего возникает сильное внутреннее напряжение, нарушающее прочность искусственного камня, а при наличии большого количества «цементных бацилл» приводящее к разрушению камневидного тела. Реакция идет по схеме:



«Цементная бацилла» опасна только в затвердевшем бетоне. В твердеющем бетоне, пока не возник жесткий каркас, она не опасна, поэтому введение в бетон небольших добавок полуводного гипса не опасно. Эта добавка не приведет к возникновению сульфатной коррозии, а будет способствовать увеличению прочности образующегося искусственного камня за счет включения гидросульфатоалюмината в формирующуюся структуру твердеющего бетона. Сульфатная коррозия характерна только для бетонов, содержащих большое количество гидратированного трехкальциевого алюмината.

7.11.2. Методы борьбы с коррозией бетона

Коррозия бетона наносит большой экономический ущерб, поэтому разработка методов борьбы с ней является актуальной и важной научной и практической задачей. В борьбе с коррозией бетона выделяют два направления.

Первое направление состоит в изоляции поверхности бетона, при этом сильно уменьшается проникновение в него агрессивных компонентов, что значительно тормозит, а иногда и практически полностью прекращает коррозию (полного торможения коррозии добиться не удастся из-за того, что покрытие способно разрушаться).

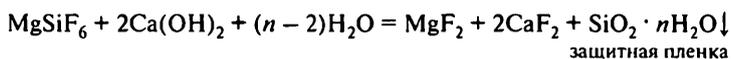
Второе направление связано с изменением состава бетона, способствующее изменению его поровой структуры, приводящее к затруднениям проникновения агрессивных компонентов

внутри цементного камня. Изменение состава бетона приводит к уменьшению содержания в искусственном камне легкоудаляемых компонентов, способствующее снижению скорости коррозии. Рассмотрим особенности каждого из этих направлений.

Защита бетона от коррозии изоляцией поверхности строительных конструкций. Защитить строительные конструкции специальными покрытиями можно с использованием органических и неорганических соединений. Эффективность защиты зависит от агрессивности среды и условий эксплуатации.

Органические и смешанные покрытия применяют для защиты строительных конструкций, изготовленных из воздушных вяжущих, эксплуатируемых на воздухе. Для этого применяют краски, полимерные лаки и различные полимеры. Органические покрытия используют и для защиты бетонов на основе гидравлических вяжущих, которые эксплуатируются в условиях воздействия почвы и грунтовых вод. Для этого применяют различные битумные покрытия на основе отходов нефтехимических производств, а также цементно-битумные покрытия.

Высокоэффективна защита строительных конструкций от коррозии — покрытие из аморфного гидратированного диоксида кремния (аморфной кремнекислоты), которое получают, обрабатывая поверхность конструкции водными растворами *флюатов (растворимых солей кремнефтороводородной кислоты)*. Рассмотрим химический процесс образования кислотостойкой защитной пленки гексафторосиликатом магния:



Возникшая пленка устойчива к действию различных кислот (кроме плавиковой), а также к воздействию кислых газов (диоксида серы, сероводорода, нитрозных газов и др.). Более надежны пленки, изготовленные на основе смесей жидкого стекла с флюатами: они прочнее из-за большей толщины (можно сформировать пленки толщиной до 1—3 см). Формирование таких пленок протекает за счет реакции



Вместо нанесения покрытий можно проводить *гидрофобизацию* поверхности строительных конструкций нанесением на нее растворов или расплавов полимеров, жидких мономеров, которые через некоторое время образуют пленку, не смачиваемую водой, — *гидрофобную* поверхность, препятствующую проникновению агрессивных растворов внутрь цементного камня. Для

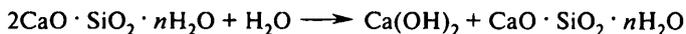
гидрофобизации применяют растворы серы в органических растворителях. При проведении гидрофобизации нужно учитывать, что органические жидкости могут проникать только в достаточно крупные открытые поры, поэтому изделия из бетона перед гидрофобизацией необходимо высушить и вакуумировать, после чего их пропитывают гидрофобизирующими составами.

Защита бетона от коррозии изменением состава бетона. Для уменьшения потерь от коррозии строительных конструкций в бетон вводят различные добавки, изменяющие структуру получающегося искусственного камня, за счет чего понижается способность агрессивных компонентов проникать внутрь конструкции, что тормозит коррозию этих конструкций. К таким добавкам относится битумная эмульсия полимеров (поливинилацетата и др.). Под ее влиянием происходит объемная гидрофобизация за счет того, что при твердении бетона частицы полимера попадают в поры, закупоривают их, что затрудняет процесс диффузии растворов компонентов.

Введение суперпластификаторов (С-3 и др.) приводит к образованию прочного искусственного камня с низкой открытой пористостью. Такой бетон обладает высокой коррозионной стойкостью даже в условиях постоянного воздействия жидких сред на строительную конструкцию. Повышают устойчивость бетона к коррозии снижением содержания в них легко вымываемых компонентов (гидроксида кальция и др.). Этого достигают введением в состав вяжущего минеральных добавок, реагирующих с активной гашеной известью. Ими являются опока, трепел, диатомит, вулканический пепел, гранулированный металлургический шлак и др. Эти вещества в своем составе содержат аморфный кремнезем, взаимодействующий с гидроксидом кальция, содержащимся в поровой жидкости бетона, с образованием гидратированного монокальциевого силиката, более устойчивого к физической и химической коррозии по сравнению с гидратированным белитом. Процесс протекает по схеме:



Этот процесс уменьшает содержание свободной гашеной извести в поровой жидкости, нарушает процессы гидролиза в бетоне, что делает возможным гидrolитическое разрушение гидратированного двукальциевого силиката по схеме:



Содержание рассмотренных добавок необходимо тщательно дозировать, так как их введение в количестве, превышающем оп-

тимальное, приводит к негативным последствиям: снижению прочности конструкции, уменьшению пассивации стальной арматуры гидроксидом кальция и др.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, в чем состоят особенности коррозии бетона по сравнению с коррозией металлической арматуры, содержащейся в бетонах.

2. Напишите уравнение реакции между гидроксидом кальция и хлоридом магния; назовите вид коррозии бетона.

3. Поясните, что такое «цементная бацилла», как она образуется и каковы последствия ее образования.

4. Назовите методы борьбы с коррозией бетона; назовите метод, уменьшающий одновременно коррозию и бетона, и стальной арматуры.

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Глава 8

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

8.1. Краткая характеристика классов углеводов

Вещества, в состав которых входит углерод, называются *органическими соединениями* (кроме углерода, его оксидов, угольной кислоты, ее солей и др.).

Углеводороды — самые простые по составу органические вещества. Генетически они являются базисными органическими соединениями, из которых образовались вещества многих классов органических соединений. Поэтому справедливо определение: углеводороды и их производные называются *органическими веществами*.

Органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода, называются *углеводородами*.

В углеводородах, как и в других органических соединениях, углерод содержится в трех валентных состояниях, определяемых типом гибридизации валентных электронных облаков атома углерода. Тип гибридизации связан с числом связей, возникающих между атомами углерода.

Если связи одинарные, то валентные электронные облака атома углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Молекула наиболее простого углеводорода метана представляет собой тетраэдр, а молекулы его гомологов — пространственное сочетание тетраэдров. Это *первое валентное состояние* углерода.

Если между атомами углерода реализуется двойная связь, то по ее месту валентные электронные облака гибридизируются по типу sp^2 -гибридизации. В этом месте молекулы возникает плоская равносторонняя структура. Например, молекула этилена

представляет собой плоскую треугольную структуру. В молекулах гомологов этилена по месту двойной связи реализуется плоская треугольная структура, а в радикалах, где связи одинарные, осуществляется первое валентное состояние углерода. Валентное состояние, при котором в атоме углерода реализуется sp^2 -гибридизация, называется *вторым валентным состоянием*.

Если между атомами углерода реализуется тройная связь, то по ее месту валентные электронные облака гибридизируются по типу sp -гибридизации. В этом месте молекулы возникает линейная структура (молекула ацетилена линейна). В молекулах гомологов ацетилена по месту тройной связи реализуется линейная структура, а в радикалах, где связи одинарные, осуществляется первое валентное состояние углерода. Валентное состояние, при котором в атоме углерода реализуется sp -гибридизация, называется *третьим валентным состоянием*.

Углеводороды весьма многообразны и образуют несколько классов химических соединений. По наличию кратных связей их подразделяют на *предельные* и *непредельные*, а по наличию замкнутых (циклических) структур на открыто-цепные и циклические. Ароматическое кольцо характерно для аренов.

Рассмотрим наиболее важные классы углеводородов.

Алканы (предельные углеводороды с открытой цепью, или парафины). Общая формула алканов C_nH_{2n+2} . Они образуют гомологический ряд:

1) CH_4 — метан;

2) C_2H_6 (CH_3CH_3) — этан;

3) C_3H_8 ($CH_3CH_2CH_3$) — пропан;

4) C_4H_{10} ($CH_3(CH_2)_2CH_3$) — *n*-бутан и др. Известен гомолог метана, содержащий 70 атомов углерода (гептаконтан).

Алканы *не обесцвечивают* бромную воду и раствор перманганата калия — это *характерная реакция на предельность*.

Наибольшее практическое значение имеет метан, применяющийся как топливо и как сырье для синтеза других органических веществ.

Алкены (непредельные углеводороды с одной двойной связью, или олефины). Общая формула алкенов C_nH_{2n} . В их молекулах, кроме сигма-связи, осуществляется одна пи-связь. Номенклатура алкенов является производной от номенклатуры алканов, при этом в названии алкана окончание **-ан** заменяют на **-ен**: пропан — пропен.

Гомологический ряд начинается с этилена:

1) C_2H_4 ($CH_2=CH_2$) — этилен (этен);

2) C_3H_6 ($CH_2=CH-CH_3$) — пропен (пропилен);

3) C_4H_8 ($CH_2=CH-CH_2-CH_3$) — бутен-1 (бутилены) и т. д. (формулы типа C_4H_8 и с бóльшим числом атомов углерода не позволяют правильно определить название углеводорода, так как это могут быть циклопарафины и различные изомеры).

Наибольшее значение имеют этилен и пропилен. Они — сырье для получения полимеров, применяемых в строительстве.

Алкины (непредельные углеводороды с одной тройной связью — ацетиленовые углеводороды). Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} . Они — межклассовые изомеры диенов. В их молекулах, кроме сигма-связи, осуществляются две пи-связи, объединяющие два атома углерода (связаны тройной связью, например $-C\equiv C-$). Номенклатура алкинов аналогична таковой для алканов, при этом в названии алкана окончание **-ан** заменяют на **-ин**: пропан — пропин.

Гомологический ряд начинается с ацетилена:

1) C_2H_2 ($CH\equiv CH$) — ацетилен (этин);

2) C_3H_4 ($CH\equiv C-CH_3$) — пропин (пропилиден);

3) C_4H_6 ($CH\equiv C-CH_2-CH_3$) — бутин-1 (бутилиден) и т. д. (формулы типа C_4H_6 и с бóльшим числом атомов углерода не позволяют правильно определить название углеводорода: это могут быть циклоалкены, диены и их различные изомеры).

Наибольшее практическое значение имеет ацетилен. Он горит, разлагается, вступает в реакции присоединения с водородом, галогенами, галогеноводородами, водой (реакция Кучерова), полимеризации (димеризация и тримеризация), а также в реакцию замещения с образованием ацетиленидов и др. В строительной индустрии ацетилен широко применяют в газосварке как горючее: при его сжигании выделяется большое количество теплоты.

Алкадиены (непредельные углеводороды с двумя двойными связями). *Диеновыми* называют углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.

Из диеновых наибольшее практическое значение имеют сопряженные диеновые углеводороды (двойная связь располагается через один атом углерода):

1) $CH_2=CH-CH=CH_2$ — бутадиен-1,3 (дивинил);

2) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ — изопрен (2-метилбутадиен-1,3);

3) $CH_2=CCl-CH=CH_2$ — хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3).

Алкадиены горят, разлагаются, вступают в реакции присоединения и полимеризуются (*сопряженные* алкадиены образуют каучуки).

В строительстве наибольшее значение имеют *сопряженные* диеновые углеводороды и их производные (дивинил, изопрен, хлоропрен и др.): из них получают каучуки и резины.

Ароматические углеводороды (арены). Вещества, содержащие в своем составе *бензольное ядро* (циклическую систему с тремя сопряженными двойными связями, легко преобразующуюся в циклический *гексет* пи-сопряженных электронов), называются *ароматическими соединениями*; если они состоят только из С и Н, то они являются ароматическими углеводородами (ароматическими могут быть вещества, относящиеся к другим классам органических соединений).

Ароматические углеводороды образуют гомологический ряд, начинающийся с бензола:

1) C_6H_6 , или $(CH)_6$, — бензол;

2) $C_6H_5CH_3$ — метилбензол (толуол);

3) $C_6H_5C_2H_5$ — этилбензол; этому веществу соответствуют три изомера — диметилбензолы (крезолы), отличающиеся друг от друга взаимным расположением метильных радикалов (*орто*-, *мета*- и *пара*-диметилбензолы) $C_6H_4(CH_3)_2$. Известны и другие гомологи бензола.

Специфической особенностью аренов является то, что они в зависимости от условий могут вступать и в реакции *замещения* (как предельные углеводороды), и в реакции присоединения (как непредельные углеводороды).

В строительной индустрии большое практическое значение имеет углеводород со смешанными химическими функциями — *стирол* (*винилбензол*) $C_6H_5C_2H_3$ ($C_6H_5CH=CH_2$), содержащий олефиновый радикал винил $-CH=CH_2$, связанный с фенилом (бензольным ядром). Из стирола получают полистирол.

Углеводороды находят широкое применение в строительстве. Метан и его гомологи используют как горючее для строительных машин. Эти вещества являются сырьем для получения других органических соединений, применяемых в строительстве. Так, из метана получают ацетилен, являющийся сырьем для получения большого числа химических соединений. Из ацетилена получают бензол, различные галогенопроизводные, уксусную кислоту и другие органические вещества, применяемые в строительстве. Из метана через ацетилен можно получать винилацетилен (сырье для получения дивинила, из которого получают дивиниловый каучук, а каучуки — сырье для производства резины, без которой невозможна работа строительных машин). Смесь при-

родных углеводов образует нефть, из которой получают различные нефтепродукты, являющиеся горюче-смазочными материалами (ГСМ).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем органические вещества отличаются от неорганических, и докажите, что углеводороды — органические соединения.

2. Назовите классы углеводородов, исходя: а) из наличия кратных связей; б) из наличия циклических группировок; приведите примеры.

3. Поясните, чем парафины отличаются от алкинов; приведите обоснованные примеры их применения в строительстве.

4. Рассмотрите цепь превращений от метана до изопренового каучука и приведите обоснованные примеры применения веществ, приведенных в этой цепи, в строительстве.

8.2. Галогенопроизводные

Вещества, содержащие углерод, водород и галогены, называются *галогенопроизводными углеводородов*.

Эти вещества весьма многообразны, поэтому их классифицируют по характеру углеводородного радикала, числу атомов галогенов в молекуле, наличию циклических группировок и др.

По числу атомов галогенов. Эти вещества подразделяют на *моногогалогенопроизводные* (CH_3Cl — хлорметан и др.), *дигалогенопроизводные* (CH_2Cl_2 — дихлорметан и др.), *тригалогенопроизводные* (CHCl_3 — трихлорметан и др.) и т. д.

По характеру углеводородного радикала. По этому типу выделяют *предельные* галогенопроизводные (хлорметан), *непредельные* галогенопроизводные, например винилхлорид (хлорвинил, хлорэтен) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{H}$ (непредельные галогенопроизводные могут быть производными алкенов, алкинов и др.); *ароматические* галогенопроизводные (хлорбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

По виду атомов галогенов. Исходя из вида атомов галогенов, выделяют хлоро-, бром-, фторо- и иодогалогены. В данном разделе рассмотрены хлоропроизводные. В деятельности человека применяют и смешанные галогенопроизводные, например дихлордифторметан CF_2Cl_2 (фреон-12); хладагент и др.

Галогенопроизводные применяют в строительстве. Многие из них (хлорбензол и др.) являются хорошими растворителями, поэтому их применяют в работе с техникой, используемой в строительстве. Фреоны используют как хладагенты в холодильной технике, используемой и на строительных предприятиях. Галогенопроизводные токсичны для животных, включая челове-

ка, они трудно разрушаются в окружающей среде, поэтому при работе с ними следует соблюдать большую осторожность и не допускать их попадания в природную среду.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем предельные галогенопроизводные отличаются от: а) ароматических; б) непредельных; приведите примеры этих веществ.

2. Приведите два обоснованных примера использования галогенопроизводных углеводородов в строительстве.

3. Поясните, почему при работе с галогенопроизводными углеводородов необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

8.3. Кислородсодержащие органические вещества

8.3.1. Спирты

В органических веществах содержатся разные функциональные группы: гидроксогруппа $-\text{OH}$, карбонильная $=\text{CO}$, карбоксильная $-\text{COOH}$ и др.

Органические вещества, содержащие в своем составе гидроксогруппу, связанную с углеводородным радикалом (кроме фенила), называются *спиртами*.

Существует несколько классификаций спиртов.

По числу групп OH в молекуле. Спирты подразделяют на *одноатомные* (CH_3OH — метанол и др.), *двухатомные* ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ — этиленгликоль и др.), *трехатомные* ($\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ — глицерин и т. д.) и др.

По характеру углеводородного радикала. Спирты подразделяют на *предельные* (метанол, этиленгликоль, глицерин и т. д.), *непредельные* (аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ и др.), *ароматические* (бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) и т. д.

Существуют и другие классификации спиртов.

В строительстве наибольшее значение имеют этанол, метанол, этиленгликоль и глицерин. Этанол используют при эксплуатации строительной техники и др. Этиленгликоль применяют как антифриз, необходимый для эксплуатации строительных машин при низких температурах.

8.3.2. Фенолы

Фенолами называют вещества, содержащие гидроксогруппу, связанную непосредственно с бензольным ядром.

Наибольшее значение имеет карболовая кислота (фенол) — соединение, в котором одна гидроксогруппа связана с радика-

лом фенолом. Фенол C_6H_5OH является сырьем для получения фенолоальдегидных смол (в частности, новолачных, резольных, резитных фенолоформальдегидных смол), широко применяемых в строительстве. Карболовая кислота ядовита для разных животных, а также для человека. Поэтому необходимо не допускать попадания ее в окружающую среду и соблюдать меры предосторожности при работе с ней.

8.3.3. Альдегиды

Альдегиды — органические вещества, содержащие альдегидную функциональную группу $-CHO$; $-\overset{O}{\parallel}C-H$, связанную с углеводородным радикалом.

В альдегидах *карбонильная группа* связана с *атомом водорода* и углеводородным радикалом. Альдегиды подразделяют на *предельные* (этаналь CH_3CHO), *непредельные* (акролеин $CH_2=CH-CHO$) и *ароматические* (бензиловый альдегид C_6H_5CHO). Для строительной индустрии наибольшее значение имеет формальдегид, так как он является сырьем для получения фенолоформальдегидных смол.

8.3.4. Карбоновые кислоты

Органические вещества, содержащие карбоксильную группу, связанную с углеводородным радикалом, называются *карбоновыми кислотами*.

Эти вещества многообразны и классифицируются по разным признакам.

По числу карбоксильных групп. Карбоновые кислоты подразделяют на *одноосновные* (уксусная кислота CH_3COOH и др.), *двухосновные* (щавелевая кислота $C_2H_2O_4$) и т. д.

По характеру углеводородного радикала. По этому типу выделяют *предельные* (уксусная кислота CH_3COOH и др.), *непредельные* (олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ и др.); ароматические (бензойная кислота C_6H_5COOH и др.) и т. д.

В природе и деятельности человека большое значение имеют предельные одноосновные карбоновые кислоты (алифатические или жирные). Их общая формула $C_nH_{2n+1}COOH$.

Наибольшее значение среди них имеют *муравьиная* (метановая) $HCOOH$, *уксусная* (этановая) CH_3COOH , *масляная* (бутановая) $CH_3(CH_2)_2COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ и др. Орга-

нические кислоты непосредственно в строительстве не применяются, но знания о них необходимы для понимания сущности химических явлений в строительной химии.

8.3.5. Сложные эфиры

Органические вещества, являющиеся продуктами взаимодействия спирта и кислоты (реакции этерификации), называются *сложными эфирами*.

Общая формула сложных эфиров R_1COOR_2 (R_2OOCR_1), где R — углеводородный радикал; эти радикалы могут быть предельными, непредельными и ароматическими.

К сложным эфирам относятся и жиры, но они имеют свою специфику, поэтому выделяются в отдельный класс органических веществ.

Особым химическим свойством, присущим сложным эфирам, является их гидролиз. Они, как и все органические вещества, горят, разлагаются и проявляют свойства, связанные с характером углеводородного радикала.

Разновидностью сложных эфиров являются липиды и жиры.

8.3.6. Жиры

Особая группа сложных эфиров, образующих *биоорганические* вещества, являющиеся продуктом взаимодействия жирных кислот и специфических спиртов, в частности глицерина, называются *жирами*.

Наибольшее значение имеют *глицериды* — продукты взаимодействия глицерина и жирных кислот.

$R_1COOCH_2CH(OOCR_2)CH_2OOCR_3$ — общая формула триглицеридов, где R_1 , R_2 , R_3 — радикалы; они могут быть как одинаковыми, так и разными в одной молекуле. Пример жиров — тристеарин, формула которого



По агрегатному состоянию различают *жидкие* (триолеин и др.) и *твердые* (тристеарин и др.) жиры, а по характеру углеводородного радикала — *предельные, непредельные и смешанные*. Предельные жиры — *твердые*, а непредельные — *жидкие*. Жиры применяют в строительстве как основу для масляных красок (олифа и др.), а также как компонент смазочных материалов при эксплуатации и консервировании строительной техники.

8.3.7. Углеводы

Сложные биоорганические вещества, состоящие из атомов углерода, водорода и кислорода, имеющие в большинстве своем (кроме дезоксирибозы) общую формулу $C_n(H_2O)_m$, называются **углеводами** [n может быть больше (у ди- и полисахаридов) или равно m (у моносахаридов)].

Углеводы имеют сложную классификацию. Наибольшее значение в строительстве имеют полисахариды. Крахмал — основа крахмальных клеев (декстринов). Целлюлоза является или непосредственным строительным материалом, или сырьем для получения последних (древесно-стружечные плиты и др.).

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите важнейшие классы органических веществ, исходя из кислородсодержащих функциональных групп; приведите примеры.

2. Составьте определение понятия «предельные одноатомные спирты», напишите общую формулу этого класса веществ и составьте формулы гомологов этого ряда от метанола до деканола-1.

3. Приведите два обоснованных примера использования спиртов в строительстве.

4. Поясните, чем карбонильная группа отличается от альдегидной; напишите формулы метанола и этанола.

5. Поясните, что такое карбоновые кислоты, приведите названия двух классов карбоновых кислот и обоснуйте значение знаний об этих веществах для будущего строителя.

6. Поясните, почему жиры относят к сложным эфирам, и приведите два обоснованных примера их использования в строительстве.

7. Поясните, чем углеводы отличаются от жиров и почему и жиры, и углеводы относят к биоорганическим веществам.

8. Приведите два обоснованных примера использования углеводов в строительстве.

8.4. Азотсодержащие органические вещества

Азотсодержащие функциональные группы разнообразны, поэтому многообразны и классы органических веществ, содержащих эти группы. Существуют органические вещества, имеющие в своем составе несколько разных функциональных групп, например амино- и карбоксильную группы. Рассмотрим некоторые классы азотсодержащих органических веществ, имеющих большое значение в строительстве.

8.4.1. Амины. Азотистые основания

Органические вещества, содержащие углеводородные радикалы, связанные с аминогруппой $-\text{NH}_2$, иминогруппой $=\text{NH}$ или с имидогруппой $-\text{N}=\text{}$, называются *аминами*.

Амины — это производные аммиака, в молекулах которого атомы водорода заменены углеводородными радикалами.

Амины представляют собой совокупность большого числа классов азотсодержащих веществ. Наиболее важным в практическом отношении является анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, являющийся основой анилиновых красителей.

8.4.2. Аминокислоты

Многофункциональные органические вещества, содержащие карбоксильную $-\text{COOH}$ и аминогруппу $-\text{NH}_2$, связанные с углеводородным радикалом, называются *аминокислотами*.

$\text{NH}_2-\text{R}-\text{COOH}$ — общая формула аминокислот, содержащих по одной группе $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$.

Аминокислоты многообразны и по классификации, и по свойствам. Наиболее простой является аминокислота (глицин) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Природные аминокислоты — основа важнейших биоорганических соединений — белков. Для строителей знания об этих веществах имеют большое значение для понимания ими природных процессов, в том числе и экологических.

8.4.3. Белки

Природные биополимеры, являющиеся продуктами реакции поликонденсации природных альфа-аминокислот, называются *белками*.

Белки — важнейшие биоорганические вещества, без которых невозможна жизнь. Их молекулы имеют сложную структуру и содержат большое число функциональных групп, поэтому они обладают многообразными свойствами, обеспечивающими выполнение белками разнообразных функций в живом веществе. Знания о белках необходимы для общего развития личности строителя и понимания им природных экологических процессов.

8.4.4. Нуклеиновые кислоты

Природные биополимеры, являющиеся продуктами реакции поликонденсации нуклеотидов, называются **нуклеиновыми кислотами**.

Различают два типа нуклеиновых кислот: рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК). РНК и ДНК являются важнейшими биоорганическими соединениями, которые составляют основу наследственности. Знания о нуклеиновых кислотах необходимы для общего развития личности строителя и понимания им природных экологических процессов.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите группы классов органических соединений, молекулы которых содержат атомы азота.
2. Поясните, почему амины и гетероциклические азотистые основания проявляют основные свойства.
3. Поясните, почему аминокислоты амфотерны.
4. Поясните, почему специалисту-строителю необходимо знание химии: а) аминокислот; б) белков; в) нуклеиновых кислот.

Глава 9

ПОЛИМЕРЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

9.1. Высокомолекулярные органические соединения, их классификация, физические свойства

Важным свойством веществ молекулярного строения является их молярная масса. По этому признаку такие вещества можно условно подразделить на *низкомолекулярные* и *высокомолекулярные*.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) имеют молярную массу 1000 г/моль и более. Многие высокомолекулярные вещества являются полимерами. Полимеры могут быть как неорганическими, так и органическими веществами.

Полимеры — вещества, являющиеся продуктами реакции *полимеризации* или *поликонденсации*, представляют последовательное чередование одинаковых структур (элементарных звеньев).

Реакции полимеризации — процессы, в которых из низкомолекулярных веществ (*мономеров*) образуются высокомолекулярные вещества (*полимеры*).

Полимеризацией получают каучуки, полиэтилен и др.

Реакции поликонденсации — процессы, в которых из *мономеров* получают *полимеры* и *низкомолекулярные побочные продукты* (воду и др.).

Реакцией поликонденсации получают фенолоформальдегидные смолы, капрон и др. Они широко распространены в природе (образование клетчатки, крахмала, белков и др.).

Полимеры построены из повторяющихся «элементарных» звеньев, получающихся из исходных мономеров или их остатков (в случае, когда полимер получается при поликонденсации).

Полимер характеризуется **степенью полимеризации** (**поликонденсации**) n , т. е. числом молекул мономера, образовавшим одну молекулу полимера.

Для конкретного полимера величина n переменна, но имеет определенное, *среднее* значение, зависящее от условий проведения реакции полимеризации или поликонденсации. Поэтому для полимера применяют понятие «*средняя молярная масса*».

Молекулы полимеров велики по размерам, поэтому ВМС или плохо растворимы, или совсем нерастворимы в растворителях. По форме молекул различают три типа полимеров.

ВМС линейной структуры — молекулы не имеют боковых цепей и характеризуются длиной и шириной, при этом по форме могут быть или прямолинейны, или образуют ломаную линию.

Линейными являются молекулы полиэтилена, полученного при цепной полимеризации, целлюлозы и др.

Полимеры с разветвленными молекулами — молекулы таких полимеров помимо главной цепи имеют боковые цепи.

К таким полимерам относится полипропилен.

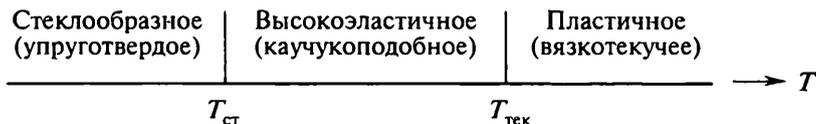
ВМС с пространственной, трехмерной структурой — молекула образована несколькими полимерными цепями, которые связаны друг с другом химическими связями.

Молекулы таких полимеров характеризуются длиной, шириной и высотой. Их молярные массы очень велики; они значительно больше, чем у полимеров линейной и разветвленной структуры. Свойства полимеров трехмерной структуры отличаются от таковых для полимеров других структур. Рассмотрим некоторые особенности физических свойств полимеров.

При обычных условиях (комнатой температуре и давлении около 101,3 кПа) полимеры являются твердыми аморфными или кристаллическими веществами. Аморфное агрегатное состояние характерно для большинства полимеров. Оно может быть

стеклообразным (прозрачным для световых лучей, упруготвердым), непрозрачным и неэластичным, а также высокоэластичным. Агрегатное состояние линейных и разветвленно-молекулярных полимеров зависит от температуры (схема 9.1).

Схема 9.1. Зависимость агрегатных состояний полимеров от температуры ($T_{ст}$ — температура стеклования (размягчения); $T_{тек}$ — температура текучести)



Полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластичное при нагревании до температуры стеклования, а при охлаждении — в стеклообразное состояние (эти переходы обратимы). Нагревая полимер выше температуры текучести, получают жидкий полимер (возможен обратный переход — *когда?*). Способность полимеров переходить из одного агрегатного состояния в другое при изменении температуры используют при обработке полимеров в технологиях применения этих веществ в строительстве.

Стеклообразное состояние представляет собой переохлажденную жидкость, когда в твердом состоянии сохраняется структура жидкости. Оно характеризуется *прозрачностью*, т. е. способностью вещества пропускать лучи света. Это свойство применяется при изготовлении стекол, имеющих большое значение в строительстве. Полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, как правило, хрупки.

В высокоэластическом состоянии полимер сильно изменяет свою форму под действием механических сил и способен возвращаться в исходное состояние после прекращения действия этих сил. Эластичность полимеров используется там, где необходима амортизация в связи с движением (при работе строительной техники).

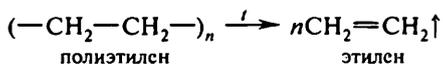
Пластичное состояние полимера позволяет легко формовать изделия из него, делает технологичным процессы изготовления и формовки изделий. Но пластичность иногда препятствует использованию полимера, например, в случаях, когда изделие из полимера должно использоваться в широком диапазоне температур (при повышенных температурах изделия из полимеров, способных легко размягчаться и плавиться, применять *нельзя*).

Линейные и разветвленные полимеры являются термопластичными, а полимеры пространственной структуры — терморективными.

Термопластичными называют полимеры, которые при нагревании размягчаются и в этом состоянии под влиянием механических сил изменяют форму; при дальнейшем нагревании переходят в вязкотекучее состояние.

К ним относят полиэтилен, полистирол, каучуки и др. Молекулы термопластичных ВМС относительно невелики и достаточно подвижны. При нагревании расстояние между ними увеличивается, поэтому молекулы термопластичных полимеров могут активно двигаться. При высоких температурах происходит *деполимеризация* и полимер превращается в мономер (если это продукт реакции полимеризации). Полимеры, полученные при поликонденсации, при небольшом нагревании *не деполимеризуются*, а при сильном нагревании *разлагаются*.

Примером деполимеризации является превращение полиэтилена в этилен:



Термопластичные полимеры, имея относительно небольшие размеры молекул, обладают низкой энергией межмолекулярного взаимодействия, поэтому достаточно подвижны. Они могут растворяться в органических растворителях. Из них получают изделия горячим прессованием и литьем под давлением.

Терморективными называют полимеры при умеренном нагревании не изменяющиеся, а при высоком — разлагающиеся.

Терморективность объясняется малой подвижностью крупных молекул полимеров: небольшое нагревание не позволяет этим молекулам перейти в подвижное состояние (они не превращаются в жидкость); сильное нагревание приводит к разрушению молекул. Трехмерность молекул терморективных полимеров обуславливает их неплавкость и нерастворимость в органических растворителях. Для некоторых таких полимеров (резин) присуща способность к *набуханию* (увеличению объема за счет поглощения растворителя). Изделия из терморективных полимеров нельзя получать литьем под давлением, поэтому их получают не из самих полимеров, а из их сырья. Так, при изготовлении изделия из резины в форму загружают каучук, наполнители, красители, стабилизаторы, серу, и все это прессуют и нагревают; термопластичный полимер (каучук) реагирует с серой и превра-

щается в резину (термореактивный полимер). Термореактивные полимеры имеют бóльшую механическую прочность, стойкость к истиранию, тверды, термостойки и т. д. Однако их нельзя многократно использовать, в отличие от термопластиков. Типичными термореактивными ВМС являются резина, целлюлоза и др.

По расположению мономеров в пространстве различают полимеры *регулярной* и *нерегулярной* структуры. В практическом отношении лучшими свойствами (механическая прочность, стойкость к истиранию и др.) обладают полимеры *регулярного* строения, поэтому процессы получения полимеров ведут так, чтобы получались *стереорегулярные* полимеры, у которых реализуется строго определенное чередование структур в пространстве.

По происхождению полимеры подразделяют на *природные* (целлюлоза и др.) и *синтетические* (полиэтилен, полистирол и т. д.). Синтетические полимеры часто называют *смолами*. Смола составляет основу *искусственных* полимерных материалов, называемых пластмассами.

Пластмассы — однородные смеси смолы, наполнителя, антистарителя, красителя, пластификатора и других веществ.

Смола является *связующим*, наполнители увеличивают массу и уменьшают цену пластмасс, красители придают нужную окраску и т. д. В качестве наполнителей используют различные отходы производства (опилки и др.). Это позволяет утилизировать отходы производства и снизить цену пластмасс. К пластмассам относятся стеклопластики, в которых смолой являются эпоксицидные смолы, а наполнителем — стекловолокно. Свойства пластмасс отличаются от свойств смол: они прочнее смол, более технологичны для разных видов обработки, более устойчивы к воздействию внешней среды. Применение пластмасс снижает расход дорогих и дефицитных полимеров.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем принципиально отличаются полимеры от других веществ.

2. Назовите типы химических реакций, позволяющие получать полимеры; приведите схемы таких процессов (по одному примеру).

3. Назовите классы полимеров, исходя из их происхождения.

4. Охарактеризуйте особенности агрегатного состояния полимеров в зависимости от температуры.

5. Поясните, чем смолы отличаются от пластмасс.

6. Рассчитайте массу пластмассы, если известно, что для ее получения израсходовано 5 т смолы, а содержание смолы в пластмассе — 15% (выход продукта 100%). *Ответ:* 40 т.

9.2. Химические, физико-химические свойства полимеров и области их применения

Высокомолекулярные соединения, как и все органические вещества, горят. (*Напишите схему реакции горения полиэтилена.*)

Термопластичные полимеры, полученные полимризации, способны к деполимеризации (первый этап разложения). При более глубоком разложении образуются углерод, водород и другие вещества. (*Напишите схемы реакций деполимеризации и полного разложения полихлорвинила.*) Установлено, что любые полимеры, получающиеся в результате реакции поликонденсации, подвергаются практически полному разложению. Способность полимера к разложению характеризуется *термостойкостью*, выражаемой температурой, при которой начинается разложение полимера. Практически все полимеры, кроме фторсодержащих соединений, обладают невысокой термостойкостью. Фторсодержащие ВМС характеризуются термостойкостью, близкой к таковой для металлов.

Важным свойством полимеров является их *старение*.

Самопроизвольное ухудшение технически ценных свойств полимеров, пластмасс на их основе и изделий из них в процессе хранения или эксплуатации называется *старением полимеров*.

Старение полимерных материалов связано с *деструкцией* вещества под воздействием температуры, его взаимодействием с агрессивными факторами среды (молекулярным кислородом и другими окислителями; кислотами, щелочами и др.). Старение полимерных материалов связано с окислительной деструкцией (совместное воздействие окислителей и температуры), самопроизвольным разложением. В результате этих процессов возможно образование токсических веществ для человека и животных. Старение полимеров нужно учитывать при проектировании строительных объектов.

Важным свойством некоторых полимеров является их *склеивающая способность*, состоящая в том, что они обеспечивают *адгезию* и *когезию* клеящего материала с поверхностями изделий, которые нужно соединить.

Адгезия — сцепление склеиваемых изделий.

Когезия — прочность связи внутри слоя соединения склеенных изделий.

Вещества, обладающие клеящим действием, называются *клеями*.

Клеящие свойства характерны как для неорганических (жидкое стекло), так и для органических (эпоксидные смолы и др.)

веществ. Широко применяется клеящее действие водных растворов крахмала (крахмальный клейстер), казеина и др. В настоящее время разработаны составы клеев, способных склеивать фарфор, металлы, дерево и разные полимерные материалы.

Адгезия склеенных изделий будет значительной, если между клеящим веществом и склеиваемыми деталями возникают химическое и физико-химическое взаимодействие (химические или хемосорбционные связи). Так, склеивание металлов резиной основано на способности атомов серы образовывать химические связи с атомами металлов (с одной стороны), а также со связями между атомами углерода в полимерной цепи (с другой стороны).

Клеи широко используют в строительстве, так как потребность соединения различных деталей велика.

Из полимеров получают материалы с высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Ими обладают пено- и поропласты.

Пенопласты (твердые грубые взвеси, в которых в твердом веществе содержатся пустоты, заполненные газом; имеют ячеистую структуру и малую плотность).

Поропласты тоже грубые взвеси воздуха в твердом полимере, но в отличие от пенопластов в своем составе содержат поры, которые более мелки, чем ячейки, и объем воздуха в них меньше.

Пено- и поропласты можно считать пластмассами, в которых наполнителем является воздух, а смолой — полимеры, на основе которых они изготовлены. Их получают введением в жидкий полимер веществ, способных к разложению с образованием газов по технологиям, разным для поро- и пенопластов (в последнем случае используют большие количества добавок). Для получения таких пластмасс как основу используют полистирол, поливинилхлорид и др. Поропласты обладают большей механической прочностью, чем пенопласты. Они мало уменьшают свой объем при механической обработке. Пено- и порополимеры характеризуются высокими звукопоглощающими свойствами, которые выше у пенопластов. Они хорошие теплоизоляторы и способны к амортизации, т. е. эластичны. Эти свойства позволяют применять пено- и поропласты как звуко- и теплоизолирующие материалы.

Комплекс ценных свойств, присущих органическим полимерам, позволяет широко использовать их в различных областях строительства. Применение полимерных материалов непрерывно увеличивается, что связано с качественными изменениями требований, предъявляемых к строительным материалам. Традиционные стройматериалы часто не соответствуют новым требо-

ваниям, поэтому необходимо разрабатывать и внедрять новые строительные материалы на основе органических соединений.

Применение стройматериалов на основе органических веществ уменьшает массу строительных конструкций, создает возможность для реализации интересных инженерных и архитектурных решений. Полимерные стройматериалы относительно просты в промышленном производстве, которое достаточно легко автоматизировать. Поэтому области использования полимеров в строительстве постоянно расширяются.

Органические соединения применяют для внешней и внутренней отделки зданий, покрытий полов, тепло-, гидро- и звукоизоляции, герметизации стыков в крупнопанельном строительстве. Из полимеров изготавливают детали санитарно-технического оборудования, светопрозрачные стеновые и кровельные панели и др.

Полимеры используют для изготовления рулонных и плиточных материалов для покрытия полов (материалы на основе поливинилхлорида). Широко применяют и лакокрасочные материалы на основе органических веществ. Полимеры используют для изготовления клеев, моющихся обоев и др.

В крупнопанельном строительстве широко применяют долговечные латексные кровельные покрытия, мастичные и профильные материалы на основе синтетических каучуков. На основе полимеров производятся древесно-стружечные и древесноволокнистые плиты, из которых изготавливают встроенную мебель, шкафы, перегородки, высококачественные дверные блоки. Комплексное применение синтетических и природных полимеров в строительстве дает высокий экономический эффект.

Практика показывает, что органические вещества можно использовать и как вяжущие, но применение их в чистом виде экономически неэффективно из-за дороговизны. Ряд природных органических соединений или продуктов их переработки используют как органические вяжущие (битумы, дегти).

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите два физико-химических свойства полимера, уменьшающих возможности его применения в строительстве.

2. Приведите два обоснованных примера использования высокомолекулярных органических веществ в строительстве.

3. Поясните, что такое клей; почему их применяют в строительстве.

4. Поясните, чем адгезия отличается от когезии и как эти явления используются в строительстве.

5. Поясните, чем пенопласты отличаются от поропластов, и обоснуйте (на двух примерах) их применение в строительстве.

6. Рассчитайте объем пенопласта, который можно получить из 2 т полимера, если плотность пенопласта $0,1 \text{ кг/дм}^3$. *Ответ:* 20 м^3 .

9.3. Полиэтилен

Полиэтилен является продуктом полимеризации этилена. Его полуструктурная формула: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

Полиэтилен — твердое вещество белого цвета (в тонком слое бесцветен), жирный на ощупь, по внешнему виду напоминает парафин. Это предельное ВМС. Термопластичен, так как является полимером линейной структуры. Механически достаточно прочен. Физико-механические свойства полиэтилена зависят от степени полимеризации этилена. Он может быть *жидким* ($n = 10-20$), *воскообразным* ($n = 110-300$) и *твердым* веществом с разной степенью кристалличности ($n = 1000-2500$).

Твердый полиэтилен получают при низком, среднем и высоком давлении. Полиэтилен *высокого давления* получают при $p = 100-200$ МПа и $T = 473$ К; катализатор — кислород; n составляет 700—1100; температура плавления от 281 до 288 К. Полиэтилен *низкого давления* получают в присутствии катализатора Циглера [смесь триэтилалюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с хлоридами титана(III) и (IV)] при температурах 293—323 К; степень полимеризации его колеблется от 1100 до 1400; размягчается при 398—411 К. Важнейшие свойства показаны в табл. 9.1.

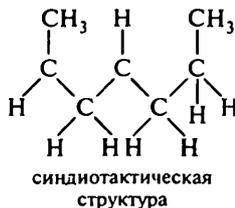
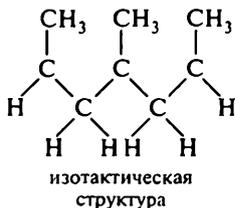
Таблица 9.1. Важнейшие свойства полиэтилена

| Свойства | Полиэтилен высокого давления | Полиэтилен низкого давления |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Степень кристалличности, % | 50—65 | 75—90 |
| Плотность, кг/м ³ | 910—930 | 920—970 |
| Температура плавления, °С | 102—105 | 125—137 |
| Молярная масса, г/моль | 50—800 тыс. | 50—3000 тыс. |

(Проанализируйте особенности свойств полиэтилена низкого и высокого давления и выскажите предположения об областях их использования.)

По физико-механическим свойствам полиэтилен низкого давления является лучшим материалом среди других разновидностей полиэтилена. Полиэтилен не растворяется в воде и спиртах. Он легче воды; растворяется в бензоле, толуоле и других ароматических растворителях. Устойчив к действию щелочей и кислот (кроме азотной).

лена может быть двух видов изотактической и синдиотактической структур:



У полимера изотактической структуры радикалы $-\text{CH}_3$ находятся по одну сторону от плоскости молекулы и повторяются через один атом углерода.

У полимера синдиотактической структуры радикалы располагаются по разные стороны от плоскости молекулы, и каждый радикал появляется через четыре атома углерода (с каждой стороны плоскости).

Полипропилен — белое вещество (порошок), $T_{\text{размягчения}} = 433\text{--}443$ К, не растворим в воде и органических растворителях (в ароматических слегка набухает), но при $T = 353$ К начинает растворяться в бензоле и толуоле. Получают в присутствии катализатора Циглера, при небольшом нагревании. Средняя молярная масса полипропилена составляет $300\text{--}700$ г/моль.

Полипропилен используют для изготовления водопроводных труб, заменяя им полиэтилен, так как механическая прочность последнего меньше таковой для полипропилена. Высокие антикоррозионные свойства полипропилена позволяют применять его для изготовления облицовочных, в том числе и декоративных, плиток. Изготавливают из него и пленки, применяемые как гидроизоляционный материал (они значительно устойчивее, чем полиэтиленовые). Этот полимер в форме порошка добавляют в асфальт для улучшения его эксплуатационных свойств, снижения способности к старению, увеличения устойчивости к воздействию температуры. Полипропиленом армируют цемент, получая при этом материал, близкий по свойствам к асбестоцементу, что позволяет исключить из строительных работ асбест, обладающий канцерогенным воздействием на организм человека (позитивная экологическая роль полипропилена).

Задания для самостоятельной работы

1. Из метана минимальным числом стадий получите полипропилен.
2. Назовите разновидности полипропилена, исходя из пространственного строения молекул, охарактеризуйте их.

действию щелочей и кислот, кроме азотной (*почему?*). Легко деполимеризуется (при температурах выше 250 °С), горит (*напишите уравнение деполимеризации полистирола и уравненную схему реакции его полного сгорания*).

Из полистирола изготавливают стекло для остекления зданий, декоративные стекла и цветные декоративные плиты для отделки стен. Используют его для получения пенополистирола, который применяют как звуко-, теплоизоляционный и упаковочный материал, устройства стен и потолков холодильных камер, облицовки в системах кондиционирования воздуха. Из полистирола получают и поропласты, применяемые как теплоизоляционный материал, эффективность которого выше, чем у специального теплоизоляционного кирпича.

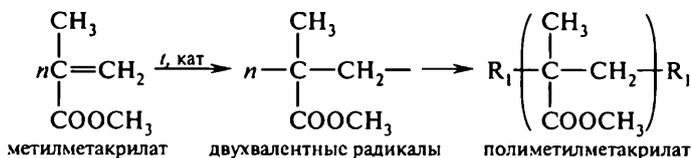
На основе полистирола готовят латексные краски, эмали, гидроизоляционные пленки, антикоррозионные покрытия на древесине, бетонных и кирпичных поверхностях. Вспененный полистирол используют как наполнитель при получении легкого бетона (полимербетонных материалов).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните сущность радикальной полимеризации на примере получения полистирола из стирола.
2. Поясните, почему полистирол используют как тепло-, электроизоляционный и упаковочный материал в строительстве.
3. Поясните, можно или нет применять полистирол при температуре выше 300 °С. Ответ обоснуйте.
4. Поясните, что такое полимербетонные материалы на примере использования полистирола для изготовления легких бетонов.
5. Охарактеризуйте три свойства полистирола, позволяющие применять его в строительной индустрии.

9.6. Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас)

Плексиглас является продуктом реакции полимеризации метилового эфира метилакриловой (метакриловой) кислоты, или метилметакрилата. Процесс полимеризации метилметакрилата можно выразить схемой:



Механизм этой реакции тот же, что и для полимеризации стирола. Сырьем для получения метилметакрилата является метил-акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}_3$.

Метилметакрилат термопластичен, легко образует стеклообразное состояние, прозрачен, устойчив к действию света, кислот и щелочей, устойчив к удару (он менее хрупок, чем силикатное стекло), способен к окрашиванию, легко подвергается механической обработке. В строительной индустрии полиметилметакрилат применяют для изготовления потолков со скрытым освещением, для остекления зданий, особенно теплиц. Его окрашенные формы применяют для декоративных ограждений, в производстве химически стойких долговечных плиток, моющих-ся обоев, красок, грунтовок.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении плексигласа из метакриловой кислоты и других необходимых веществ (минимальное число стадий).

2. Напишите схемы, иллюстрирующие механизм полимеризации метилметакрилата.

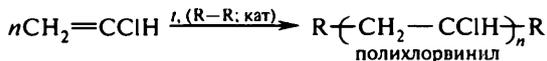
3. Поясните, что общего в свойствах полистирола и плексигласа; приведите обоснованные примеры их использования в строительстве (два).

9.7. Полихлорвинил (поливинилхлорид, ПВХ). Полифторвинил

Поливинилхлорид — термопластичный полимер линейной структуры. Получается в результате радикальной ступенчатой полимеризации из хлорвинила $\text{CH}_2=\text{CH}$ или $\text{CH}_2=\text{CClH}$ по уп-



рощенной схеме



(Составьте подробную схему полимеризации хлорвинила аналогично получению полистирола [см. 9.5].)

Полимеризация винилхлорида осуществляется в эмульсиях. Эмульгаторами являются поливиниловый спирт, полиакриловая кислота и др. Средняя молярная масса от 62 до 155 000 г/моль.

Полихлорвинил — хороший диэлектрик, устойчив к действию воды, кислот, щелочей, практически не горит, но легко разлагается, выделяя хлороводород. На основе поливинилхлорида получают два типа пластмасс.

1. *Винипласты* — обладают довольно высокой твердостью и жесткостью.

2. *Пластикаты* (ПВХ-пластикаты) — мягкие пластмассы.

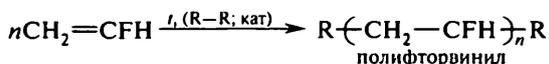
Для придания мягкости, гибкости, снижения температуры размягчения и повышения морозостойкости в полихлорвинил вводят пластификаторы, а для предотвращения разложения — стабилизаторы. Винипласты используют там, где нужна высокая механическая прочность и повышенная стойкость к агрессивному воздействию среды (изготовление труб, аккумуляторных банок и др.).

Из ПВХ-пластикатов вырабатывают линолеум, газо- и гидроизоляционные пленки и листы, применяемые для облицовки плавательных бассейнов и различных резервуаров, моющиеся обои, поропласты. Винипласты идут на изготовление вентиляционных коробов, труб, водосточных желобов. Использование ПВХ позволяет значительно снизить металлоемкость строительных работ: при изготовлении некоторых металлических изделий (водосточные трубы и др.) металл можно заменить полихлорвинилом.

Из полихлорвинила изготавливают плинтусы, карнизы, поручни, дверные ручки и другие изделия, широко применяемые в строительстве. Этот полимер технологичен, так как из него можно производить изделия литьем под давлением. ПВХ применяют для производства пенопена — рельефного отделочного материала, окрашенного в разные цвета, получаемого нанесением хлорвинила на бумажную основу.

Аналогом полихлорвинила является *полифторвинил*, который получают реакцией полимеризации фторвинила $\text{CH}_2=\text{CFH}$.

Поливинилфторид получают по схеме:



Полифторвинил применяют для получения прозрачных эластичных химически и атмосферостойких пленок.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем поливинилхлорид отличается от полиэтилена; напишите схему его получения из метана и хлора минимальным числом стадий.

2. Рассчитайте молярную массу полихлорвинила, если степень его полимеризации 600.

3. Назовите группы пластмасс, получаемых на основе поливинилхлорида, а также области их применения в строительстве.

4. Поясните, почему применение ПВХ позволяет снизить металлоемкость строительных работ.

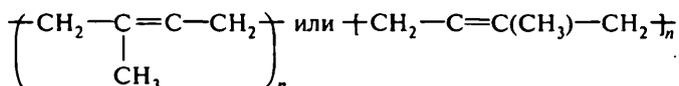
9.8. Каучуки. Резина

Каучуками называются продукты реакции полимеризации сопряженных диеновых соединений, элементарное звено которых содержит двойную связь.

Существуют синтетические и естественные (природные) каучуки. Природный каучук добывают из тропического растения — гевеи, а также из растений кок-сагыз и тау-сагыз. Наибольшее практическое значение имеет добыча натурального каучука из млечного сока гевеи — *латекса*. Млечный сок гевеи подвергают коагуляции и, используя определенный технологический цикл, в конечном счете выделяют натуральный каучук.

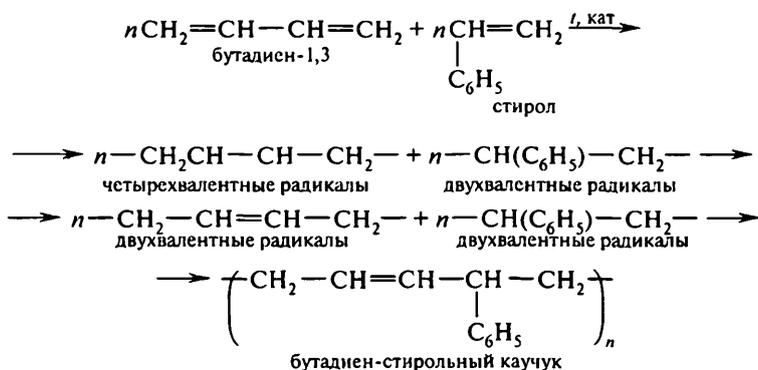
При деполимеризации натурального каучука получают 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен).

Схематически натуральный каучук изображают формулой



Натуральный каучук — стереорегулярный полимер, поэтому он обладает высокими технологическими свойствами (эластичен, механически прочен и др.), что позволяет широко применять его в разных сферах деятельности. Но его запасов недостаточно для удовлетворения в нем нужд человечества, поэтому разработаны методы получения синтетического каучука. Его получают из бутадиена-1,3 (дивинила), 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена), изопрена, сополимеризацией дивинила и стирола и т. д.

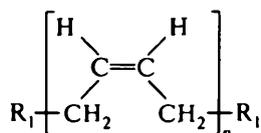
Рассмотрим сущность процесса сополимеризации дивинила и стирола, который можно выразить схемой:



Синтез дивинила из этанола осуществил С. В. Лебедев. Теперь дивинил получают из *n*-бутана, подвергая его дегидрогенизации.

Хлоропрен получают из винилацетилена $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, продукта димеризации ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$. (*Напишите схемы реакций получения хлоропрена и дивинила из ацетилена, а также схемы их полимеризации.*)

Каучуки — полимеры линейной структуры; они термопластичны. Важнейшим свойством является их *эластичность*. Установлено, что эластичностью обладают каучуки стереорегулярного строения, у которых элементарное звено является *цис*-изомером, поэтому синтез каучуков нужно вести в таких условиях, в которых получают молекулы такого строения:



Эластичность — способность тела изменять свою форму под влиянием растягивающего механического воздействия и принимать исходную форму после его прекращения.

Бутадиеновый каучук стереорегулярного строения, в отличие от каучука нерегулярного строения, называют *дивиниловым*. Он по стойкости к истиранию превосходит натуральный.

Каучуки обладают ценными свойствами, но при повышении температуры (выше $+35^\circ\text{C}$) они размягчаются, а изделия из них прилипают к поверхности. При низких температурах (ниже -5°C) изделия из каучука становятся хрупкими.

Каучуки горят, разлагаются, подвергаются деполимеризации. Их растворы в органических растворителях обесцвечивают бромную воду и кислый раствор перманганата калия (доказательство наличия двойных связей в полимерной цепи).

Для придания лучших механических свойств и преодоления их перехода в размягченное и хрупкое состояния каучуки подвергают *вулканизации* — процессу превращения каучука в резину за счет его превращения из полимера линейной структуры в полимер трехмерной структуры под воздействием определенных факторов (температуры, добавок некоторых веществ и др.).

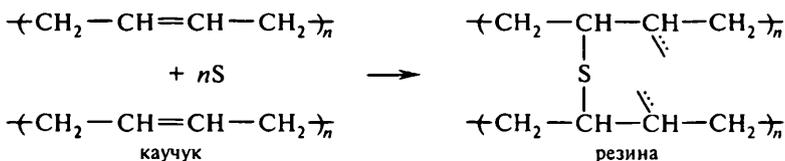
Различают горячую и холодную вулканизацию.

Вулканизация, протекающая при высокой температуре в присутствии серы, называется *горячей*.

Холодной называют вулканизацию, протекающую под действием раствора серы в сероуглероде при обычной температуре, продуктом вулканизации является или *резина*, механические

свойства которой (твердость, эластичность и др.) зависят от степени вулканизации, или *эбонит*. При 100%-й вулканизации каучука получают твердое неэластичное вещество — *эбонит*.

Сущность вулканизации состоит в том, что под влиянием серы при нагревании двойные связи разрываются и линейные полимерные цепи «сшиваются» сульфидными мостиками. При этом возникает полимер трехмерной пространственной структуры и в конечном счете термопластичный полимер становится терморезактивным. Процесс вулканизации можно выразить схемой:



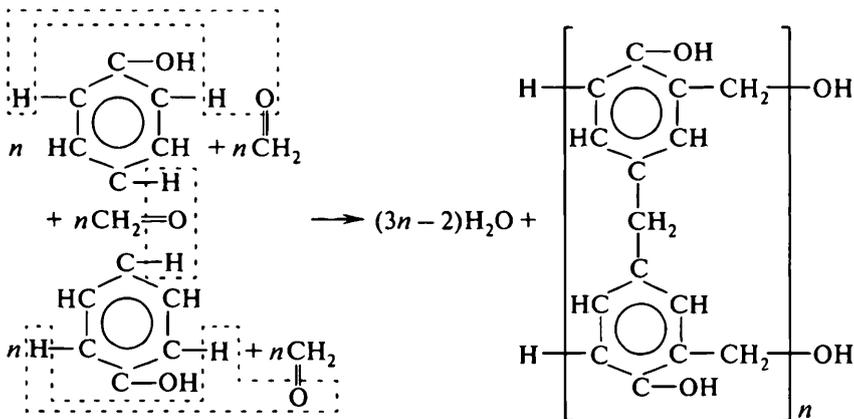
Каучуки используют для приготовления резиновых клеев, для производства резины, применяемой в авто- и машиностроении. Без резины нельзя представить современной цивилизации. При изготовлении резины используют каучуки, наполнители (углерод), антистарители. Резину применяют для изготовления игрушек, непромокаемых тканей, жевательной резинки, одежды. Много резины потребляет авиа- и автотранспорт.

Отработанная резина трудно утилизируется. Она плохо разлагается под воздействием естественных факторов среды, не усваивается микроорганизмами. Это приводит к возникновению экологических проблем. Установлено, что утилизировать отработанную резину можно при производстве строительных работ, вводя измельченные, отработанные изделия из резины в состав строительных материалов. Проблема утилизации отработанных резиновых изделий требует своего разрешения.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем каучуки отличаются от других полимеров.
2. Напишите схемы получения дивинилового каучука из метана.
3. Поясните, что такое природный каучук и можно ли каучук, полученный полимеризацией изопрена, считать натуральным.
4. Поясните, чем синтетические каучуки отличаются от натурального каучука.
5. Поясните, можно ли каучуки непосредственно использовать в производстве строительной техники.
6. Поясните, чем резина отличается от каучука и эбонита. Обоснуйте необходимость превращения каучука в резину для расширения областей его применения в деятельности человека.

при наличии щелочей (катализатор), то образуются *резитольные* и *резитные смолы*. Эти смолы являются полимерами трехмерной пространственной структуры, их молярная масса значительно больше, чем у новолачных и резольных смол, поэтому они термореактивны. Резитольная смола в отличие от резитной имеет меньшую молярную массу. Схема получения резитных смол:



Взаимодействие формальдегида и фenoла относится к реакциям сополиконденсации.

Фенолоформальдегидные смолы применяются для изготовления термореактивных фенолоформальдегидных пластмасс, где они играют роль связующего. Такими пластмассами являются: *фаолит* (наполнитель — асбест); *стекловолокнит* (наполнитель — стекловолокно), *арзамит* (наполнитель — графит) и др.

Получение этих пластмасс ведут так, что смола, термопластичная вначале (резольная или новолачная), далее после термообработки превращается в полимер трехмерной пространственной структуры. В результате этих реакций получают изделия, стойкие к воздействию кислот, щелочей, достаточно высоких температур. Они хорошие диэлектрики. Если в качестве наполнителя используют древесную муку, то методом горячего прессования получают штепселя, розетки, радиодетали и т. д. При использовании в качестве наполнителей волокнистых материалов получают пластмассы, называемые *волокнитами*.

Волокниты применяют для изготовления различных изделий (рейки, фланцы, переключатели и др.). Из фенолоформальдегидных смол получают и текстолиты.

Материалы, изготовленные на основе фенолоформальдегидных смол, когда наполнителем являются хлопчатобумажные ткани, называются *текстолитами*.

Текстолиты применяют для изготовления шестерен, шкивов, подшипников и других деталей технического назначения.

Фенолоформальдегидные смолы являются основой для изготовления древесно-слоистых пластиков и стеклотекстолитов, клеев и др. Из отходов древесины и фенолоформальдегидных смол получают древесно-волоконистые и древесно-стружечные плиты, широко применяемые в строительстве. Пластмассы на основе данных смол используют для изготовления плит и крупногабаритных панелей для стен и перекрытий зданий и т. д.

Фенолоформальдегидные пластмассы являются комплексными полимерами синтетического и естественного происхождения (смола — синтетическое вещество, древесина и другие — естественные полимеры).

Изделия из фенолоформальдегидных смол могут негативно влиять на природные экологические процессы, так как они способны разлагаться при относительно невысоких температурах, выделяя при этом фенол и другие вредные для организмов вещества. Это необходимо учитывать при проектировании использования изделий из фенолоформальдегидных пластмасс.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите известные вам разновидности фенолоформальдегидных смол, напишите схемы их получения и приведите обоснованные примеры их применения.
2. Поясните, чем различаются фенолоформальдегидные смолы и фенолоформальдегидные пластмассы.
3. Назовите разновидности термопластичных фенолоформальдегидных пластмасс, напишите схемы их получения.
4. Поясните, чем текстолиты отличаются от древесно-слоистых пластиков и волокнитов.
5. Приведите два обоснованных примера использования фенолоформальдегидных пластмасс в строительстве.
6. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль фенолоформальдегидных смол и пластмасс на их основе.

9.10. Общая характеристика волокон

Волокна — это материалы, из которых при прядении получают нити, используемые для изготовления тканей.

В технике используют природные и химические волокна.

Природными называют волокна, добываемые из природных источников.

По виду источника различают волокна **растительного** происхождения (хлопковое, льняное, кунжутное, конопляное и др.) и волокна **животного** происхождения (шелковое, шерстяное и др.). Естественных источников волокнистых материалов недостаточно. Поэтому были разработаны методы получения **химических** волокон, т. е. таких волокон, в основе получения которых лежат различные химические процессы.

Химические волокна относительно исходного материала подразделяют на искусственные и синтетические.

Синтетическими называют волокна, которые получают из полимеров, полученных химическими методами.

Волокна, полученные из капрона, нейлона, энанта, лавсана, являются синтетическими. Такие волокна получают из термопластических смол. Смолы получают из мономеров за счет реакций поликонденсации или полимеризации. Из полученной смолы далее каким-либо способом формируют волокно.

1. Расплав соответствующего термопластичного полимера продавливают через фильеры, получающиеся нити наматывают на катушку, затем их скручивают и получают соответствующее волокно.

2. Полимер растворяют в соответствующем растворителе; полученную смесь продавливают через фильеры, растворитель или нейтрализуется, или испаряется, а полученные нити далее превращаются в волокна.

Искусственными называют волокна, полученные из «готовых» природных полимеров (целлюлозы и др.), молекулы которых располагаются хаотично, поэтому не могут образовывать волокнистый материал.

Химическими методами природный полимер переводят в растворимое, а затем и в растворенное состояние, и далее из него получают волокно. К искусственным волокнам относят медно-аммиачный шелк, вискозное и ацетатное волокна и др.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем волокна отличаются от неволокнистых материалов; приведите примеры таких веществ.

2. Назовите виды волокон, исходя из их происхождения; приведите примеры таких волокон.

3. Поясните, чем различаются синтетические и искусственные волокна и почему их относят к химическим.

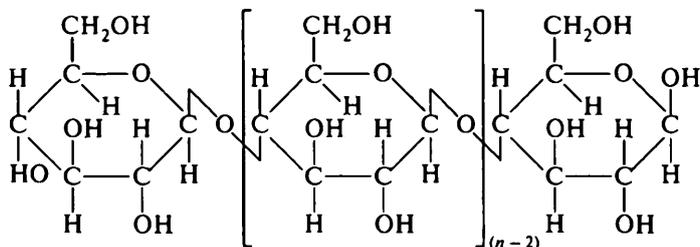
4. Приведите два обоснованных примера использования волокон в строительной индустрии.

9.11. Древесина

Древесина — природный материал, состоящий из различных высокомолекулярных соединений, основным компонентом которой является клетчатка, или целлюлоза. Кроме целлюлозы, в состав древесины входят различные лигнины, т. е. древесина — это смесь разных терморезистивных полимеров. Состав древесины и ее физико-механические свойства зависят от вида растения: древесина дуба твердая, трудно поддающаяся механической обработке, а у липы — мягкая, из нее можно легко вырезать различные предметы домашнего обихода. Древесина железного дерева по своим физико-механическим свойствам близка к металлам, за исключением ковкости и пластичности (не ковка и не пластична). Рассмотрим особенности клетчатки как главного компонента древесины.

Полисахарид, являющийся продуктом реакции поликонденсации β -D-глюкозы, называется *клетчаткой (целлюлозой)*.

Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $\{C_6H_7O_2(OH)_3\}_n$. Ее строение можно выразить структурной формулой



Молекулы целлюлозы линейны, относительная молекулярная масса более 1 000 000.

Пружинящая структура полимерной цепи делает молекулу целлюлозы *фибрилярной*, т. е. *линейной*, а если эти молекулы располагаются вдоль какой-либо оси, то возникают прочные в механическом отношении структуры, обеспечивающие стеблям высших растений высокую механическую прочность.

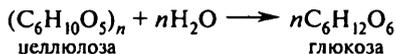
Целлюлоза нерастворима в воде и в большинстве органических растворителей. Однако она хорошо растворяется в растворе хлорида цинка и в реактиве Швейцера {в водном растворе аммиачного комплекса гидроксида меди(II), т. е. в растворе $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ }.

Химически целлюлоза довольно инертна, но в определенных условиях она вступает в различные химические реакции.

1. Клетчатка горит светящимся пламенем, выделяя характерный запах жженой бумаги. Это позволяет отличить хлопчатобумажные волокна от синтетических или шерстяных волокон.

2. Под действием концентрированной серной кислоты она «обугливается», так как разлагается на углерод и воду.

3. При кипячении водной суспензии клетчатки в присутствии серной кислоты она подвергается гидролизу, образуя в конечной стадии β -D-глюкозу:

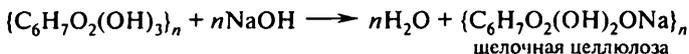


Глюкоза, получаемая в технике гидролизом целлюлозы, используется затем для получения этанола, который в этом случае называется гидролизным. Гидролизный спирт нельзя применять для изготовления пищевых продуктов.

4. Целлюлоза достаточно активно вступает в реакции этерификации, образуя сложные эфиры (взаимодействует с уксусным ангидридом, азотной кислотой и др.).

Ацетаты целлюлозы используют для изготовления волокон, пленок и т. д.

5. Целлюлоза реагирует с щелочами, образуя щелочную целлюлозу, которая применяется для получения простых эфиров целлюлозы (метил-, этил- и бутилцеллюлозы). Получение щелочной целлюлозы можно изобразить схемой:



Для целлюлозы характерны и другие свойства.

Целлюлоза имеет огромное значение в жизни природы (особенно растений) и в хозяйственной деятельности человека. Она входит в состав клеточных оболочек растительных клеток, придавая им механическую прочность (наряду с другими соединениями, например лигнином).

Целлюлоза как в чистом виде, так и в составе природных смесей (древесина) широко применяется в строительстве.

Человек использует стебли древесных растений для получения различных пиломатериалов, деталей строительных конструкций (оконные рамы, двери, дверные проемы, детали декоративного убранства и т. д.), скульптур (например, работы С. В. Коненкова и др.). Используются не только цельные куски деревьев, но и стружки, опилки для изготовления древесно-стружечных плит или деталей строительных конструкций. Клетчатка является основой для получения разных обоев и других материалов. В сельских местностях строят деревянные жилые и производственные здания. Как показывает исторический опыт, жили-

ща из дерева являются наиболее благоприятными с экологической точки зрения. Однако в условиях массовой застройки крупных населенных пунктов строительство деревянных жилищ экономически невозможно. Кроме этого, существуют безлесные регионы, на территории которых древесина чудовищно дорога.

Целлюлозу очищают и используют для изготовления различных сортов бумаги, естественных (хлопок, лен и т. д.) и искусственных волокон (вискозное волокно, медно-аммиачный шелк и т. д.), а также получают целлулоид и целлофан.

Из клетчатки получают гидролизный спирт, нитроклетчатку и другие вещества. В местах, где растет лес, древесину используют как топливо (что не очень рационально; *почему?*).

Древесина по сравнению с искусственными полимерными материалами имеет ряд недостатков. Она легко разрушается под воздействием кислот (гидролизуется или обугливается). При высокой влажности подвергается гниению и служит субстратом для грибов и микроорганизмов. Изделия из древесины могут разрушаться под воздействием микроорганизмов, членистоногих, грибов. Древесина легко возгорается и т. д. В настоящее время разрабатываются способы по увеличению стойкости изделий из древесины (огнестойкости и др.). Одним из таких методов является пропитка древесины различными смесями, предупреждающими разрушение ее животными и увеличивающими пожаростойкость (применяют фосфорорганические вещества).

Следует обратить внимание на экологическое воздействие химических производств, связанных с целлюлозой, например производство бумаги. Как и другие производства, их следует организовывать так, чтобы в окружающую среду из оборудования этих производств попадало как можно меньше выбросов. Решению этой проблемы способствует, возможно, более полная утилизация всех веществ, образующихся в производствах по переработке древесины (клетчатки).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему клетчатка относится к полисахаридам.
2. Обоснуйте физические свойства клетчатки, исходя из строения ее молекул.
3. Поясните, почему клетчатка не является продуктом питания для человека.
4. Приведите три примера применения клетчатки в строительстве.
5. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль клетчатки.
6. Назовите важнейшие особенности древесины, ограничивающие области ее применения в строительстве.

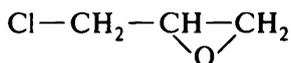
7. Поясните, является (или нет) рациональным использование древесины как топлива. Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся при сжигании 1 т древесины, если при сгорании 1 кг ее выделяется 10^{12} кДж, а также объем метана, которому оно соответствует ($\Delta H_{\text{сгорания метана}} = 890$ кДж/моль). *Ответ:* 10^{15} кДж; $2,5 \cdot 10^{10}$ м³ CH₄.

8. Рассчитайте степень поликонденсации глюкозы для $M_r = 810\,000$. *Ответ:* 5000.

9. Рассчитайте объем воздуха, необходимый для сжигания 0,1 моль целлюлозы, если $M_r = 810\,000$. *Ответ:* 336 м³ (если $\varphi_{\text{O}_2} = 0,2$).

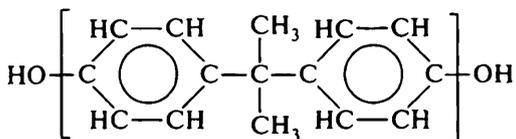
9.12. Эпоксидные полимеры

Эпоксидные полимеры — продукты реакции поликонденсации эпихлоргидрина глицерина и двухатомных спиртов, содержащих на концевых участках молекул эпоксигруппировки $=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. Например:



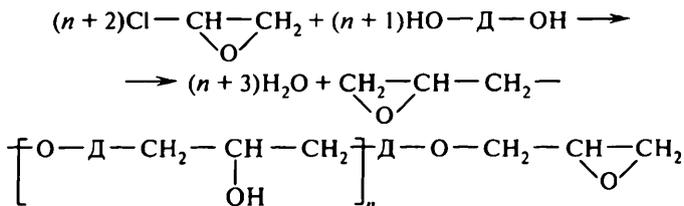
эпихлоргидрин глицерина

В качестве двухатомных спиртов можно взять любой спирт, однако для промышленных эпоксидных смол часто применяют **диан** (4,4-диоксифенилпропан)



Обозначив в приведенной формуле через Д остаток, получим упрощенную формулу диана как HO—Д—ОН.

Процесс образования эпоксидной смолы можно выразить схемой:



Эпоксидные смолы образуются в щелочной среде. Хлороводород нейтрализуется гидроксидом натрия с образованием хлорида натрия и воды. Получающиеся смолы являются линейными

полимерами. Они — или вязкие жидкости, или твердые вещества со средней относительной молекулярной массой от 350 до 3500. Имеют цвет от светло-желтого до коричневого. Особенность этих веществ — наличие эпокси- и гидроксидных групп, позволяющее осуществлять *отверждение*, в результате которого образуются полимерные материалы трехмерной структуры. В качестве отвердителей используют полиамины, в частности диэтилентриамин, полиамиды, полисульфиды, алифатические кислоты, ангидриды кислот.

Отвержденные эпоксидные полимеры используют как антикоррозионные покрытия на металлах или бетоне, клеи и др. Они обладают высокой адгезией к металлам, бетону, пластмассам, характеризуются высокой водо- и атмосферостойкостью, химической устойчивостью к кислотам и растворам щелочей, являются хорошими диэлектриками. Эти полимеры легко совмещаются с другими полимерами. Их сочетание с фенолоформальдегидными, фурановыми, кремнийорганическими полимерами позволяет создавать материалы с заранее заданными свойствами (антикоррозионные покрытия).

На основе эпоксидных полимеров с дегтями получают прочные и экономичные связующие для полимербетонов и мастик. Эпоксополимеры применяют для приготовления полимеррастворов в антикоррозионной технике, для изготовления эмалей, шпаклевок, лакокрасочных материалов, мастик и т. д. В строительстве используют эпоксидные полимеры марок ЭД-24, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-15 и ЭД-14. Товарные эпоксидные полимеры представляют собой комплект полимера и отвердителя.

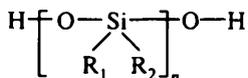
Задания для самостоятельной работы

1. Напишите схему получения эпоксидного полимера.
2. Поясните, почему товарные эпоксидные полимеры продаются в комплекте с отвердителем.
3. Приведите три обособанных примера использования эпоксидных полимеров в строительстве.

9.13. Кремнийорганические полимеры

В строительстве широко применяют элементоорганические соединения, разновидностью которых являются кремнийорганические полимеры. Эти полимеры в своей основе являются цепями атомов кремния, перемежающимися с атомами кислорода,

которые в боковых цепях содержат углеводородные радикалы. Их строение выражают схемой:



Кремнийорганические вещества называют полиорганосилоксанами. Их получают поликонденсацией органических производных ортокремниевой кислоты, у которой одна или две гидроксогруппы замещены на углеводородные радикалы. Наличие в молекуле полимера поликремниевой цепи, в которой чередуются атомы кремния и кислорода, обуславливает особые свойства полисилоксанов. Эти полимеры сочетают эластичность органических соединений с твердостью и теплостойкостью неорганических веществ.

Кремнийорганические полимеры применяют для изготовления лаков, кислотоустойчивых красок, жаростойких эмалей, стеклотита, пенопластов. Особый интерес представляют гидрофобные (водоотталкивающие) свойства кремнийорганических веществ, позволяющие использовать их для гидрофобизации бетонных конструкций, что способствует повышению их устойчивости к коррозии бетона. В составе комплексных добавок вместе с окислителями они могут повышать коррозионную стойкость металлических конструкций.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите общую схему строения кремнийорганического полимера и поясните, почему эти полимеры могут сочетать свойства как органических, так и неорганических веществ.
2. Охарактеризуйте особенности атомов углерода и кремния, позволяющие им образовывать цепи разной длины.
3. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих применение полиорганосилоксанов в строительстве.

9.14. Олифы и поверхностно-активные вещества

Олифы — пленкообразующие вещества на основе растительных (непредельных) масел или жирных алкидных смол, являющиеся основой масляных красок.

Это продукты переработки жиров с сиккативами, ускоряющими процесс «высыхания» масел. Сиккативами являются соли свинца, марганца и кобальта. Олифы — прозрачные жидкости, имеющие цвет от желтого до вишневого, нерастворимы в воде. Обладают хорошим смачивающим действием для металла, бето-

на и других материалов, применяемых в строительстве. После нанесения на поверхность изделия они через некоторое время «высыхают». Термин неправильный, так как высыхания — испарения вещества с поверхности — не происходит; олифы превращаются в твердый полимер за счет полимеризации, при этом образуется устойчивая, достаточно прочная пленка, обладающая высокой адгезией с поверхностью строительной конструкции.

Олифы выпускают в виде натуральных, полунатуральных (оксоль) и глифталевых (синтетических или алкидных) форм. Эти разновидности отличаются друг от друга содержанием «высыхающего» масла (подсолнечного, льняного, соевого, конопляного, хлопкового и др.). Натуральные олифы полностью состоят из натуральных растительных масел; полунатуральные — содержат 50—55% масел, а глифталевые (синтетические) готовят из алкидных полимеров (продуктов переработки нефти, каменного угля, сланцев, отходов производства синтетического каучука и др.), модифицированных «высыхающими маслами». В строительстве, как правило, применяют глифталевые олифы.

Олифы используют для изготовления и разведения густотертых масляных красок, шпаклевки и грунтовки поверхности изделий, характерных для строительства. Краски, изготовленные на основе различных олиф, являются одним из способов антикоррозионной защиты строительных металлоконструкций. Они предохраняют деревянные конструкции от гниения. Применяют масляные краски и для декоративной отделки помещений.

В настоящее время решается проблема замены пищевых растительных масел на синтетические заменители.

К олифам по свойствам и областям применения близки *масляные лаки* — растворы натуральных и синтетических смол в «высыхающих» маслах. Смеси масляных лаков с пигментами называются *эмалями* (существуют и другие разновидности эмалей, представляющие собой особые покрытия на изделии, которые имеют иную химическую природу).

В строительстве масляные лаки и эмали применяют в облицовочных работах в качестве вяжущих и пластифицирующих компонентов в приклеивающих мастиках.

В строительстве находят широкое применение и другие жиры и жироподобные вещества. Жиры, непригодные в качестве пищи, используют как гидрофобизирующие добавки, в приготовлении мастик (растворы воска в скипидаре), политур, лаков, электроизоляционных материалов (например, воск, являющийся жироподобным веществом). Мастики используют для обработки полов, деталей мебели с целью придания им высокоэстетического вида и предохранения от разрушения.

Производные жиров (мыла) и некоторые органические вещества обладают поверхностно-активными свойствами и относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ).

Поверхностно-активными называются органические вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз за счет адсорбции на поверхности данного тела.

ПАВ в составе своих молекул имеют две части: гидрофобную (отталкивает молекулы воды) и гидрофильную (образует с молекулами воды различные физико-химические связи). Гидрофобной частью молекулы является углеводородный радикал, а гидрофильной — функциональная группа, содержащая атомы кислорода, азота, серы и др. Гидрофильные группы: OH , COOH , NH_2 и др. По способности к диссоциации различают *ионогенные* (CH_3COONa — ацетат натрия и др.) и *неионогенные* ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ — бутанол-1 и др.) ПАВ.

Ионогенные ПАВ, в свою очередь, подразделяют на *катионоактивные* (пропиламин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ и др.), *анионоактивные* (соли карбоновых кислот, например ацетат натрия и др.) и *амфолитные* ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — аминокислота и др.).

В практике строительства широко применяют ПАВ, являющиеся продуктами сульфюокисления предельных углеводородов (синтетические ПАВ). В отличие от мыл (и вообще солей карбоновых кислот) синтетические ПАВ не теряют своего моющего действия в очень жесткой и морской воде, что является их неоспоримым преимуществом. Но эти ПАВ плохо усваиваются окружающей средой, накапливаются в ней и загрязняют ее.

ПАВ широко применяют в строительной индустрии. Они являются добавками, улучшающими технологические (снижают водопотребность бетонной смеси и др.) и эксплуатационные свойства бетона (в смеси с другими веществами повышают прочность строительных конструкций), в смеси с окислителями повышают коррозионную стойкость металлической арматуры и т. д. Некоторые ПАВ применяют в строительстве дорог (грунтовых и др.) как стабилизаторы почв. Введение ПАВ в битумные вяжущие увеличивает адгезию битума к поверхностям. Применяют ПАВ и в других областях строительства.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, что такое олифы, и кратко охарактеризуйте их классификацию.

2. Поясните, что собой представляет «высыхание» олиф и чем высыхающие масла отличаются от невысыхающих масел.

3. Приведите три обоснованных примера использования олиф в строительстве.

4. Кратко обоснуйте особенности поверхностно-активных веществ и охарактеризуйте классификацию ПАВ.

5. Приведите три обоснованных примера использования ПАВ в строительстве.

9.15. Битумы и дегти как органические вяжущие

В строительстве широко используют отходы различных производств, в том числе нефте- и коксохимии. Такими отходами являются битумы и дегти.

Битумы — смесь высокомолекулярных углеводородов, нафтеновых и ароматических соединений, их производных (азотистых, сернистых или кислородных), получаемых при переработке гудрона.

Продукт прямой перегонки нефти, мазута и крекинг-остатков называется *гудроном*.

По исходному сырью, из которого получают битумы, их подразделяют на *нефтяные* и *сланцевые*.

Дегти — смесь высокомолекулярных ароматических углеводородов, их кислородных, сернистых или азотных производных.

В состав дегтей могут входить бензол и толуол. Дегти получают при переработке угля, торфа, древесины (термическое разложение без доступа воздуха).

Битумы совместно с дегтями используют в производстве органических вяжущих. Различают дегтебитумные и дегтебитумнополимерные вяжущие. *Дегтебитумные* вяжущие являются смесью каменноугольных или сланцевых дегтей с нефтяными битумами. *Дегтебитумнополимерные* вяжущие представляют собой смесь нефтяных битумов, каменноугольных дегтей и различных полимеров.

По характеру использования различают строительные, кровельные, дорожные и другие виды названных выше вяжущих.

Органические вяжущие на основе битумов и дегтей обладают рядом ценных свойств: они погодоустойчивы, водонепроницаемы, термопластичны, не проводят электрический ток (электроизоляторы), хорошие антисептики (препятствуют биоразрушению, так как токсичны для микроорганизмов), гидрофобны, высокоадгезионны и т. д. Это делает возможным их применение в строительной индустрии.

Большую часть вяжущих на основе битумов и дегтей используют в строительстве дорог (до 75% от производимых вяжущих на

их основе). Применяют их в производстве асфальтобетона (искусственный асфальт) при смешивании с известняком или другими неорганическими породами. Асфальтобетон позволяет снизить расход природного асфальта.

Битумно-дегтевые вяжущие являются основой получения кровельных материалов (толя, рубероида и др.). Их используют как материал при производстве плит из минеральной ваты (тепло- и звукоизоляционный материал), при сооружении полов в промышленных сооружениях и т. д.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему строительную индустрию считают отраслью, способной к утилизации отходов производства.
2. Поясните, чем дегти отличаются от битумов, что у них общего.
3. Кратко охарактеризуйте особенности и классификацию органических вяжущих на основе битумов и дегтей.
4. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих применение органических вяжущих на основе битумов и дегтей.
5. Поясните, какие экологические проблемы возникают при использовании битумно-дегтевых вяжущих, и предложите возможные пути их решения.

9.16. Полимерцементные материалы

Установлено, что совместное использование органических и неорганических вяжущих позволяет повысить технологические и эксплуатационные свойства строительных материалов и конструкций. На основе совместного применения минеральных и органических вяжущих созданы полимерцементные материалы. В качестве минеральных составляющих таких материалов используют гипсовые, магнезиальные, гипсоцементнопуццолановые и портландцементные вяжущие.

Полимерным компонентом в полимерцементных материалах может быть термопластичный неэластичный полимер (поливинилацетат, акрилаты и др.), каучук, олигомерная терморезистивная смола (эпоксидная, карбамидная) и мономерные вещества (фурфуроловый мономер и др.). Олигомерные и мономерные вещества в процессе твердения искусственного камня переходят в полимеры под действием отвердителей, инициаторов полимеризации (вводятся в формируемую смесь) или в результате воздействия температуры, рН среды и др.

В полимерцементных материалах соблюдается определенное соотношение минерального вяжущего к органическому и выражается полимерцементным отношением $P : Ц$. Полимерцемент-

ное отношение П : Ц колеблется от 1 : 50 до 1 : 5, в большинстве оно составляет 1 : 10, т. е. на 10 мас. ч. цемента (или другого минерального вяжущего) приходится 1 ч. органического вяжущего. Такие пропорции связаны с двумя обстоятельствами. Первое состоит в высокой стоимости органических вяжущих, которые в 10—100 раз дороже минеральных. Второе состоит в том, что большое содержание органической составляющей может негативно сказаться на свойствах искусственного камня (повышение содержания полимерной части приводит к снижению модуля упругости и др.).

Полимерцементные материалы являются композиционными стройматериалами, основу которых составляет матрица из затвердевшего минерального вяжущего, в которой равномерно распределен органический полимер. В зависимости от типа наполнителя и заполнителя, а также от степени наполнения выделяют два типа таких материалов: 1) мастики с тонкодисперсным наполнителем; 2) полимерцементные растворы и бетоны с мелким либо крупным заполнителем.

Полимерцементные материалы подразделяют и на основе физического состояния вводимой органической части на несколько групп. Кратко рассмотрим важнейшие из них.

Композиционные полимерцементные материалы на основе водных растворов мономеров, олигомеров или полимеров. Органические вещества растворяют в воде и на этой смеси готовят бетонную смесь. Введение органической составляющей существенно влияет на свойства получаемой бетонной смеси, оказывая воздействие на процессы гидратации цемента, что необходимо учитывать при разработке технологии производства строительных конструкций. В этом случае оптимальные П : Ц находятся в пределах от 1 : 100 до 1 : 40, не превышая 1 : 10. В этом случае предпочтительнее использовать терморезактивные полимеры, переходящие в нерастворимое состояние. Реже используют водорастворимые термопластичные полимеры (поливиниловый спирт и др.).

Композиционные полимерцементные материалы на основе водных дисперсий мономеров или олигомеров. Это наиболее распространенный тип полимерцементных материалов. П : Ц для этих систем составляет от 3 : 100 до 1 : 5. Размеры глобул органических веществ колеблются от 0,1 до 10 мкм; это позволяет избежать угнетающего воздействия органических веществ на твердение минерального вяжущего. Для стабилизации водных дисперсий вводят ПАВ в количестве до 1% от массы вяжущих, что связано с низкой стабильностью дисперсий полимеров. Полимерные дисперсии сильно пластифицируют бетонную

смесь, что позволяет уменьшить водоцементное отношение. Это нужно учитывать при разработке технологии и проектировании качеств искусственного камня.

Композиционные полимерцементные материалы на основе водонерастворимых олигомеров и полимеров. Эта группа материалов подразделяется на две подгруппы. В *первой* подгруппе находятся *жидкие* нерастворимые органические соединения. *Вторую* подгруппу образуют *твердые порошкообразные* полимеры. Технологические особенности этих материалов состоят в том, что жидкие нерастворимые вещества эмульгируют в тесте минерального вяжущего, а твердые вещества подвергают тонкому измельчению. Так используют жидкие эпоксидные и другие смолы, нерастворимые в воде. Перед введением смолы в тесто вводят эмульгатор (оксиэтилцеллюлозу в количестве 0,5% от массы вяжущего).

Твердые нерастворимые полимеры тонко диспергируют и вводят как обычный наполнитель. В своем большинстве полимеры гидрофобны, поэтому для повышения их смачиваемости и образования однородной смеси вводят ПАВ.

Полимерцементные материалы обладают ценными физико-механическими свойствами более выраженными, чем у материалов на основе минеральных вяжущих. Они характеризуются большей адгезией (она может во много раз превышать таковую для обычных бетонов), высокой износ-, ударо-, морозостойкостью, стабильными и высокими диэлектрическими и специальными свойствами, что обеспечивает этим материалам широкие области применения. Достаточно высокая стоимость полимерцементных материалов определяет рациональные области их использования. Рассмотрим некоторые из них. За счет высокой износостойкости и стойкости к ударным воздействиям их широко применяют для изготовления полов и дорожных покрытий. Из этих материалов получают мастичные составы, позволяющие получать бесшовные цветные покрытия полов, обладающих долговечностью и декоративностью в тех случаях, когда на такие полы нет больших ударных нагрузок.

Полимерцементные материалы применяют при изготовлении полимерцементных бетонов, которые идут на изготовление отделочных и шпаклевочных составов, так как они характеризуются высокими декоративными и эксплуатационными свойствами, долговечностью отделочного слоя. Используют их для штукатурных, приклеивающих и кладочных растворов, которые применяют в облицовочных, штукатурных и других видах строительных работ. Широкое применение полимерцементные материалы на-

шли в производстве изоляционных и герметизирующих строительных материалов и др.

Органические соединения, имея высокие эксплуатационные качества, широко используются в строительной индустрии. Однако многие из них являются опасными с экологической точки зрения. В эксплуатационных условиях они могут разлагаться и выделять в окружающую среду токсические вещества, негативно воздействующие на человека и другие организмы. Применение органических растворителей в строительных работах приводит к негативным последствиям из-за раздражающего воздействия на органы чувств и др. Вещества, введенные в бетон, могут ухудшать процессы естественной аэрации и т. д. Все это требует учета воздействия органических веществ на организм человека и природные экологические процессы с целью обеспечения экологической безопасности населения. Необходимо комбинировать естественные и искусственные материалы с целью создания комфортных условий в будущих жилых и производственных зданиях. Принимая оптимальные экономические решения при производстве строительных работ, необходимо исходить из постулата о том, что никакая экономия не компенсирует потерь, связанных со здоровьем человека, нарушением здоровой экологической среды его обитания.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему разработка полимербетонных материалов является экономически выгодной, несмотря на высокую стоимость органических полимеров.

2. Назовите составные части полимерцементных материалов.

3. Назовите свойства полимерцементных материалов, которые являются лучшими по сравнению с традиционными материалами.

4. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих применение полимерцементных материалов в строительстве.

5. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих влияние органических соединений, применяемых в строительстве, на организм человека и природные экологические процессы.

6. Предложите пути разрешения экологических проблем, возникающих за счет применения в строительстве органических веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия в строительстве показывает взаимосвязь химических реакций и процессов в строительной индустрии и их роли в оптимизации строительства. Интересными представляются внедрение новейших достижений химии в строительную индустрию и эксплуатацию объектов строительства. Большую роль в этом играет развитие теоретических основ химии, благодаря которым развиваются методы контроля качества строительных материалов, являющихся по своим основам типичными химическими соединениями.

Огромное значение имеет разработка и развитие производства новых конструкционных материалов, среди которых очень важны стеклопластики, теплоизоляционные и отделочные полимерные материалы, которые способны изменить и внешний вид объектов строительства, и технологию строительных работ. Внесение в композиции строительных материалов металлоорганических, элементоорганических, низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений будет способствовать повышению негорючести, микробостойкости, прочности и эластичности, что расширит диапазон их использования. Широкое применение ситаллов, небьющегося стекла, прозрачных материалов, новых клеящих и лакокрасочных композитов с высокой адгезией к бетону и металлу будет способствовать оптимизации строительных работ.

В последнее десятилетие большую популярность приобрели лакокрасочные и различные модернизированные полимерные материалы как разнообразные защитные и декоративные покрытия. При этом нужно учитывать, что полимерное связующее должно придавать высокую твердость, нужную эластичность, повышенную износостойкость и гидравлическую устойчивость. Это требует таких направлений исследования в этой области, которые связаны с изучением кинетики отверждения термопластичных материалов (полиуретанов, феноксистол), продуктов очистки эпоксидных смол и т.д.

Возрастает применение прочных и легких сплавов, различных металлоконструкций. Сочетание различных неорганических и органических материалов может привести к созданию новых видов стеклопластиков, бетонов, армированных материалов. Большое значение имеют работы экологии в строительстве.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : в 2 т. : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Понкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
2. *Ерохин, Н. Л.* Химия : учебник / Н. Л. Ерохин. — 18-е изд., стер. — М., 2014.
3. *Ерохина, Л. А.* Химия в строительстве : учеб. пособие / Л. А. Ерохина, И. С. Майорова. — Ухта, 2012.
4. *Зайцев, О. С.* Неорганическая химия / О. С. Зайцев. — М. : АСТ-Пресс, 2006.
5. *Ким, А. М.* Органическая химия / А. М. Ким. — Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2004.
6. *Кузьменко, Н. Е.* Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы / Н. Е. Кузьменко, В. В. Ермин, В. А. Попков. — М., 2008.
7. *Павлов, И. И.* Общая и неорганическая химия / И. И. Павлов. — М. : Дрофа, 2002.
8. *Реми, Г.* Курс неорганической химии / Г. Реми. — М. : Мир, 1972.
9. *Росин, И. В.* Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
10. *Тупикин, Е. И.* Общая биология с основами экологии и природоохранной деятельности / Е. И. Тупикин. — 11-е изд., стер. — М. : Академия, 2014.
11. *Тупикин, Е. И.* Тематический контроль по химии : в 2 ч. / Е. И. Тупикин. — М. : Интеллект-Центр, 2003.
12. *Тупикин, Е. И.* Химия / Е. И. Тупикин. — М. : Дрофа, 2009.
13. *Хомченко, Г. П.* Сборник задач по химии для поступающих в вузы / Г. П. Хомченко, И. Г. Хомченко. — М. : Новая волна, 2009.
14. *Хомченко, Г. П.* Пособие по химии для поступающих в вузы / Г. П. Хомченко. — М. : Новая волна, 2006.

НОВЫЕ ИЗДАНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ» И СМЕЖНЫМ ДИСЦИПЛИНАМ

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

2. *Бабков, А. В.* Химия в медицине : учебник для вузов / А. В. Бабков, О. В. Нестерова, В. А. Попков ; под ред. В. А. Попкова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

3. *Бекман, И. П.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. П. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

4. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

5. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : в 2 кн. : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

6. *Зайцев, О. С.* Химия : учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

7. *Зайцев, О. С.* Химия. Лабораторный практикум и сборник задач : учеб. пособие для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

8. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

9. *Менделеев, Д. И.* Основы химии : в 4 т. / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

10. *Никольский, А. Б.* Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

11. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

12. *Олейников, Н. Н.* Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьёва. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

13. *Петровская, Т. С.* Английский язык для инженеро-химиков : учеб. пособие для академического бакалавриата / Т. С. Петровская, И. Е. Рыманова, А. В. Макаровских. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

14. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. А. Попков, А. В. Бабков, С. А. Пузаков, Л. И. Трофимова ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

15. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

16. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

17. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Том 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

18. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Том 2. Химия s-, d- и f- элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

19. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Том 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

20. Росин, И. В. Химия. Учебник и задачник : для прикладного бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. П. Соловьев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

21. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

22. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

23. Хаханина, Т. И. Неорганическая химия : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

24. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

25. Химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

Приложение

1. Наиболее важные кислоты и их анионы

| Название кислоты | Формула кислоты | Формула аниона | Название аниона |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| Азотистая | HNO_2 | NO_2^- | Нитрит |
| Азотная | HNO_3 | NO_3^- | Нитрат |
| Борная (орто) | H_3BO_3 | BO_3^{3-} | Ортоборат |
| Бромоводородная | HBr | Br^- | Бромид |
| Бромноватистая | HBrO | BrO^- | Гипобромит |
| Бромистая | HBrO_2 | BrO_2^- | Бромит |
| Бромноватая | HBrO_3 | BrO_3^- | Бромат |
| Иодоводородная | HI | I^- | Иодид |
| Иодноватистая | HIO | IO^- | Гипоидит |
| Иодистая | HIO_2 | IO_2^- | Иодит |
| Иодноватая | HIO_3 | IO_3^- | Иодат |
| Метаноидная | HIO_4 | IO_4^- | Метапериодат |
| Мезоидная | H_2IO_5 | IO_5^{3-} | Мезопериодат |
| Ортоидная | H_3IO_6 | IO_6^{5-} | Ортопериодат |
| Кремниевая | H_2SiO_3 | SiO_3^{2-} | Силикат мета |
| Марганцовая | HMnO_4 | MnO_4^- | Перманганат |
| Марганцоватая | H_2MnO_4 | MnO_4^{2-} | Манганаты |
| Мышьяковая (орто) | H_3AsO_4 | AsO_4^{3-} | Арсенат орто |
| Мстателлуrowая | H_2TeO_4 | TeO_4^{2-} | Метателлурат |
| Ортотеллуrowая | H_6TeO_6 | TeO_6^{6-} | Ортотеллурат |
| Родановодородная | HSCN | SCN^- | Роданид |
| Селеноводородная | H_2Se | Se^{2-} | Селенид |
| Селенистая | H_2SeO_3 | SeO_3^{2-} | Селенит |
| Селеновая | H_2SeO_4 | SeO_4^{2-} | Селенат |
| Сероводородная | H_2S | S^{2-} | Сульфид |
| Сернистая | H_2SO_3 | SO_3^{2-} | Сульфит |
| Серная | H_2SO_4 | SO_4^{2-} | Сульфат |
| Тиосерная | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ | Тиосульфат |
| Угольная | H_2CO_3 | CO_3^{2-} | Карбонат |
| Уксусная | CH_3COOH | CH_3COO^- | Ацетат |
| Муравьиная | HCOOH | HCOO^- | Формиат |
| Метафосфорная | HPO_3 | PO_3^- | Метафосфат |
| Фосфорная (орто) | H_3PO_4 | PO_4^{3-} | Фосфат орто |

| Название кислоты | Формула кислоты | Формула аниона | Название аниона |
|------------------|-----------------|----------------|-----------------------|
| Пирофосфорная | $H_4P_2O_7$ | PO_4^{3-} | Пирофосфат (дифосфат) |
| Фтороводородная | HF | F^- | Фторид |
| Хлороводородная | HCl | Cl^- | Хлорид |
| Хлорноватистая | $HClO$ | ClO^- | Гипохлорит |
| Хлористая | $HClO_2$ | ClO_2^- | Хлорит |
| Хлорноватая | $HClO_3$ | ClO_3^- | Хлорат |
| Хлорная | $HClO_4$ | ClO_4^- | Перхлорат |
| Хромовая | H_2CrO_4 | CrO_4^{2-} | Хромат |
| Двухромовая | $H_2Cr_2O_7$ | $Cr_2O_7^{2-}$ | Дихроматы |
| Циановодородная | HCN | CN^- | Цианиды |
| Щавелевая | $H_2C_2O_4$ | $C_2O_4^{2-}$ | Оксалаты |

2. Формулы и названия амфотерных гидроксидов и образованных ими анионов

| Название гидроксида | Гидроксид в форме основания | Гидроксид в форме кислоты | Название аниона |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------|
| Гидроксид цинка | $Zn(OH)_2$ | H_2ZnO_2 | Цинкат |
| Гидроксид бериллия | $Be(OH)_2$ | H_2BeO_2 | Бериллат |
| Гидроксид олова(II) | $Sn(OH)_2$ | H_2SnO_2 | Станнит |
| Гидроксид свинца(II) | $Pb(OH)_2$ | H_2PbO_2 | Плюмбит |
| Гидроксид меди(II) | $Cu(OH)_2$ | $HCuO_2$ | Куприт |
| Гидроксид алюминия | $Al(OH)_3$ | $HAIO_2$ | Метаалюминат |
| Гидроксид хрома(III) | $Cr(OH)_3$ | $HCrO_2$ | Метахромит |
| Гидроксид титана(III) | $Ti(OH)_3$ | $HTiO_2$ | Метатитанит |
| Гидроксид железа(III) | $Fe(OH)_3$ | $HFeO_2$ | Метаферрит |
| Гидроксид олова(IV) | $[Sn(OH)_4]^*$ | H_2SnO_3 | Станнат |
| Гидроксид свинца(IV) | $[Pb(OH)_4]^*$ | H_2PbO_3 | Плюмбат |
| Гидроксид титана(IV) | $[Ti(OH)_4]^*$ | H_2TiO_3 | Титанат |

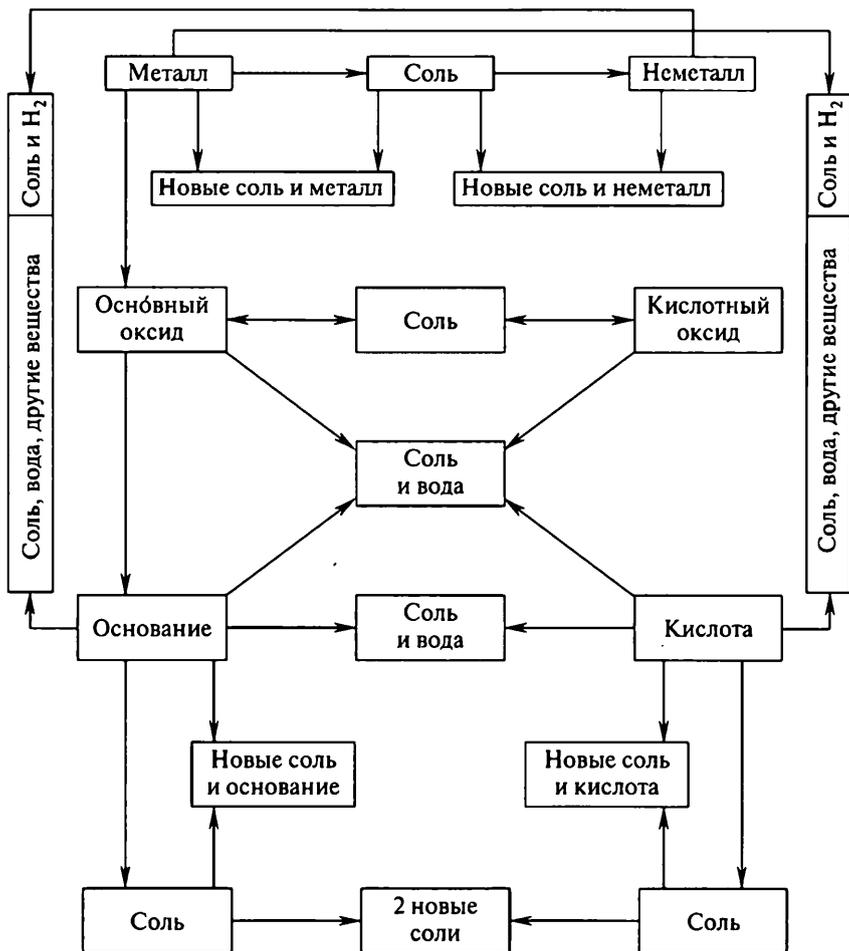
* Гидроксиды нестойкие, разлагаются на метакислоту и воду.

3. Электрохимический ряд напряжений металлов

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Be, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au, Pt

→ Восстановительная активность атомов уменьшается; окислительная активность ионов увеличивается

4. Генетическая связь классов неорганических веществ



Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: red@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотечной системе «Юрайт»
biblio-online.ru**

Учебное издание

Тупикин Евгений Иванович

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Учебное пособие для СПО

Формат 60×90 1/16.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,25.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru