

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



Н. Г. Гайдукова, И. В. Шабанова

# ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

2-е издание



**УМО ВО**  
РЕКОМЕНДУЕТ



КУБАНСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ И.Т. ТРУБИЛИНА

**Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
biblio-online.ru



**Н. Г. Гайдукова, И. В. Шабанова**

# **ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ**

**2-е издание, исправленное и дополненное**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в  
качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по естественнонаучным и инженерно-техническим направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)**

**Москва ■ Юрайт ■ 2021**

УДК 544:691(075.8)

ББК 35.10я73

Г14

**Авторы:**

**Гайдукова Нина Георгиевна** — кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии факультета агрохимии и защиты растений Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина;

**Шабанова Ирина Вячеславовна** — кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии факультета агрохимии и защиты растений Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина.

**Рецензенты:**

*Доценко С. П.* — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической и физикоколлоидной химии Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина;

*Зеленов В. И.* — кандидат химических наук, доцент кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета.

**Гайдукова, Н. Г.**

Г14

Химия в строительстве : учебное пособие для вузов / Н. Г. Гайдукова, И. В. Шабанова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 256 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный. ISBN 978-5-534-05893-2

В учебном пособии изложены теоретические основы по специальным разделам химии, представляющим интерес для строительного дела: свойства воды и ее роль в строительстве, применение ПАВ в строительстве, основные виды строительных материалов на основе неорганических вяжущих веществ, металлов и полимеров, методы химического анализа строительных материалов. В каждой главе дано описание лабораторных работ и представлены индивидуальные задания для самостоятельной работы.

Содержание учебника соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

*Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным и инженерно-техническим направлениям.*

УДК 544:691(075.8)

ББК 35.10я73

ISBN 978-5-534-05893-2

© Гайдукова Н. Г., Шабанова И. В., 2014

© Гайдукова Н. Г., Шабанова И. В., 2018  
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2021

## Оглавление

Предисловие .....	6
Введение.....	8
<b>Глава 1. Вода и ее значение в строительном деле .....</b>	<b>13</b>
1.1. Физические свойства воды.....	13
1.2. Растворимость углекислого газа в воде.....	18
1.3. Химический состав природных вод .....	18
1.4. Химические свойства воды .....	19
1.5. Водородный показатель .....	21
1.6. Жесткость воды .....	23
Лабораторная работа .....	26
Типовые расчеты.....	29
Задания для самостоятельной работы.....	31
Тесты .....	33
<b>Глава 2. Дисперсное и коллоидное состояние строительных материалов.....</b>	<b>36</b>
2.1. Классификация дисперсных систем .....	36
2.2. Получение и очистка коллоидов.....	38
2.3. Оптические и электрокинетические свойства коллоидных систем .....	39
2.4. Мицеллярная теория строения коллоидной частицы .....	42
2.5. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем.....	43
2.6. Коагуляция коллоидных систем и пептизация.....	44
2.7. Грубодисперсные системы .....	48
2.8. Коллоиды и процесс твердения вяжущих веществ (теория Байкова) ...	49
Лабораторная работа .....	50
Типовые расчеты.....	52
Задания для самостоятельной работы.....	52
Тесты .....	55
<b>Глава 3. Поверхностные явления и свойства материалов.....</b>	<b>58</b>
3.1. Агрегатные состояния вещества. Когезия .....	58
3.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение .....	61
3.3. Поверхностно-активные вещества .....	64
3.4. Смачивание .....	66
3.5. Сорбция и ее виды.....	70
3.5.1. Общие понятия и термины .....	70
3.5.2. Адсорбция на поверхности раздела твердое вещество — газ .....	71



3.5.3. Адсорбция на поверхности раздела «жидкость — газ».....	75
3.5.4. Адсорбция на границе раздела твердое тело — жидкость .....	77
3.5.5. Ионообменная сорбция .....	78
3.5.6. Сорбция — основа хроматографии.....	80
<i>Лабораторная работа</i> .....	82
<i>Задания для самостоятельной работы</i> .....	83
<i>Тесты</i> .....	85
<b>Глава 4. Кремний и его соединения в строительстве.....</b>	<b>87</b>
4.1. Особенности электронного строения атома кремния .....	87
4.2. Нахождение кремния в природе .....	87
4.3. Оксид кремния(IV). Стекло.....	88
4.4. Кремниевые кислоты .....	89
4.4.1. Метакремниевая кислота. Растворимое стекло .....	90
4.4.2. Ортокремниевая кислота. Цемент .....	90
4.5. Глины. Каолин .....	91
<i>Лабораторная работа</i> .....	92
<i>Типовые расчеты</i> .....	94
<i>Задания для самостоятельной работы</i> .....	94
<i>Тесты</i> .....	97
<b>Глава 5. Неорганические вяжущие материалы в строительстве ...</b>	<b>99</b>
5.1. Воздушные вяжущие вещества .....	100
5.1.1. Гипсовые вяжущие вещества.....	100
5.1.2. Известковые вяжущие вещества .....	101
5.1.3. Магнезиальные вяжущие вещества .....	103
5.1.4. Растворимое стекло. Кислотоупорный кварцевый цемент .....	104
5.2. Гидравлические вяжущие вещества .....	105
5.3. Коррозия бетонов и методы защиты .....	106
5.4. Добавки к бетонам .....	112
<i>Лабораторная работа</i> .....	117
<i>Типовые расчеты</i> .....	123
<i>Задания для самостоятельной работы</i> .....	126
<i>Тесты</i> .....	129
<b>Глава 6. Металлические строительные конструкции. Защита от коррозии.....</b>	<b>132</b>
6.1. Нахождение металлов в природе .....	132
6.2. Особенности химической связи в металлах .....	133
6.3. Физические свойства металлов .....	134
6.4. Химические свойства металлов.....	136
6.4.1. Химические свойства железа.....	141
6.4.2. Химические свойства алюминия .....	143
6.4.3. Химические свойства цинка.....	145
6.5. Сплавы .....	147
6.5.1. Сплавы на основе железа.....	147
6.5.2. Сплавы алюминия.....	153

6.6. Коррозия металлов и сплавов .....	158
6.6.1. Виды коррозии металлов .....	158
6.6.2. Методы защиты металлов от коррозии .....	164
6.6.3. Факторы, влияющие на скорость коррозии .....	170
<i>Лабораторная работа</i> .....	173
<i>Типовые расчеты</i> .....	175
<i>Задания для самостоятельной работы</i> .....	178
<i>Тесты</i> .....	181
<b>Глава 7. Органические и полимерные соединения в строительстве .....</b>	<b>184</b>
7.1. Особенности химической связи в органических соединениях .....	184
7.2. Классификация органических соединений .....	188
7.3. Полимерные соединения .....	193
7.3.1. Получение полимерных соединений .....	196
7.3.2. Физические свойства полимеров .....	199
7.3.3. Химические свойства полимеров .....	202
7.4. Применение полимеров в строительстве .....	202
7.5. Полимерные компаунды .....	209
7.6. Лакокрасочные покрытия .....	211
<i>Лабораторная работа</i> .....	216
<i>Типовые расчеты</i> .....	220
<i>Задания для самостоятельной работы</i> .....	220
<i>Тесты</i> .....	222
<b>Глава 8. Методы химического анализа в строительстве .....</b>	<b>227</b>
8.1. Пробоотбор и подготовка проб к анализу .....	228
8.2. Методы химического анализа .....	230
8.2.1. Классификация методов анализа .....	230
8.2.2. Титриметрический анализ .....	232
8.2.3. Атомно-эмиссионный спектральный анализ в исследовании строительных материалов .....	233
8.2.4. Молекулярно-абсорбционная спектрометрия в анализе стройматериалов .....	241
<i>Лабораторная работа</i> .....	243
<i>Типовые расчеты</i> .....	247
<i>Задания для самостоятельной работы</i> .....	247
<i>Тесты</i> .....	250
<b>Ответы к тестам .....</b>	<b>253</b>
<b>Список рекомендуемой литературы .....</b>	<b>254</b>
<b>Приложение .....</b>	<b>256</b>

## Предисловие

Учебное пособие рассматривает специальные разделы химии, представляющие интерес для строительного дела. Книга рассчитана на подготовленного студента, изучавшего разделы общей химии: основные законы и понятия химии, Периодическая система элементов Д. И. Менделеева, строение атомов и молекул, химическая связь, основы химической термодинамики, химическая кинетика и равновесие, растворы, основы электрохимии.

Предлагаемое пособие состоит из восьми глав, в каждой из которых кратко изложены теоретические вопросы темы, необходимые для выполнения лабораторных работ, решения кейс-заданий, контрольных работ, тестовых заданий. В главе 1 рассматриваются особенности физических и химических свойств воды, процессы гидратации и дегидратации, лежащие в основе твердения вяжущих строительных материалов, замерзание воды в различных ее состояниях, что крайне важно для строителей. Глава 2 посвящена дисперсному и коллоидному состоянию стройматериалов, процессам гелеобразования, старения гелей, методам защиты дисперсных и коллоидных систем от коагуляции, предупреждающих процессы разрушения зданий и сооружений. В третьей главе описаны свойства поверхностно-активных веществ. В четвертой — изложены сведения о строении и свойствах силикатов, являющихся основным компонентом цементов. Глава 5 посвящена основам химии вяжущих веществ. В ней описываются общие свойства различных групп вяжущих, методы их получения и процессы твердения. Основное внимание при этом уделяется химической и физико-химической сущности процессов твердения, коррозии бетона и методам борьбы с ней. Учитывая широкое применение в строительном деле изделий из металлов и их сплавов, авторы рассматривают в главе 6 общие свойства металлов, выделяя для подробного изучения вопросы коррозии металлов в различных средах, в частности, в контакте со строительными материалами. Глава 7 посвящена основам химии органических соединений, применяемых в строительстве, и свойствам важнейших для строительства полимерных материалов. В восьмой главе описаны современные методы анализа строительных материалов.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки «Строительство» и «Строительство уникальных зданий и сооружений».

Представленные в учебном пособии материалы направлены на формирование элементов профессиональных компетенций в соответствии

с ФГОС ВО. После освоения представленных в учебнике материалов студент должен:

**знать**

- основные химические характеристики и свойства неорганических строительных вяжущих материалов;
- основные химические характеристики и свойства полимеров;
- основные химические характеристики и свойства металлов и металлоконструкций, применяемых в строительстве;
- основные химические характеристики и свойства лакокрасочных покрытий и других строительных материалов, применяемых при строительстве уникальных зданий и сооружений;

**уметь**

- определять виды возможных химических взаимодействий в строительных материалах и между ними для обеспечения долговечности возводимых зданий и сооружений, а также оптимизации процесса их возведения;
- проводить лабораторные исследования строительных материалов;
- определять качество строительных материалов на основании документации, заключений лабораторных исследований и нормативных актов;

**владеть**

- навыками и приемами применения имеющихся знаний в области свойств неорганических строительных вяжущих материалов, полимеров, металлоконструкций, лакокрасочных покрытий и других строительных материалов для оптимизации процесса возведения уникальных зданий и сооружений.

## Введение

Химия относится к фундаментальным естественным наукам, изучающим окружающий нас мир во всем многообразии его существования и превращений. Основным направлением развития химии является исследование строения вещества, свойств молекул различных соединений и материалов. Как наука, химия зародилась в Египте — технически наиболее передовой стране древнего мира. Металлургия («бронзовый век» ~ 4000 лет до н.э., «железный» ~ 1200 лет до н. э), строительство, стеклоделие, парфюмерия, керамика достигли там значительного развития задолго до новой эры, что обусловило возникновение и развитие химии. Самый древний текст по алхимии приписывается египтянину Болосу Мендесскому (200 лет до н.э.).

В современной химии существует целый ряд специальных разделов, выделившихся в самостоятельные науки — неорганическая, органическая, физическая, аналитическая химия. Помимо этого, химию подразделяют на более узкие специальные области — фотохимия, термохимия, электрохимия, коллоидная химия, химия цементов, химия красителей и другие направления прикладной химии, призванной решать конкретные задачи различных отраслей хозяйственной деятельности человека.

В наши дни химические технологии используются на всех этапах строительства. Строительные материалы — это продукты сложных технологических производств химической промышленности. Главные направления развития производства стройматериалов — синтез новых соединений и материалов с заданными свойствами, повышение эффективности технологии их получения. От состава, химических свойств применяемых материалов зависят их строительные качества, долговечность и надежность сооружений при эксплуатации. Уникальными свойствами обладают такие современные материалы, как синтетический графит, корундовая и кварцевая керамика, композитные и синтетические полимерные материалы, стекла и др.

Химия — наука о веществах и их превращениях. Вещество — одна из форм существования материи во вселенной, его отличительной характеристикой является наличие массы покоя  $m$ , измеряемой в килограммах (кг). Второй вид материи — физическое поле: электрическое, магнитное, электромагнитное, гравитационное.

Поле характеризуется длиной волны  $\lambda$ , измеряемой в нанометрах,  $10^{-9}$  м (нм). Электрон обладает двойственной природой — как вещество (частица) он имеет определенную массу покоя ( $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг),



как поле — обладает волновыми свойствами (катодные лучи),  $\lambda \approx 0,1$  нм. Главное свойство материи — движение в различных формах: химические процессы, человеческая мысль, электрический ток, радиоволны и т.п. Все вещества состоят из атомов. Атомы состоят из элементарных частиц: протонов ( ${}_1^1p$ ), нейтронов ( ${}_0^1n$ ) и электронов ( $e^-$ ). Атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра (протоны и нейтроны) и электронов, образующих электронную оболочку атома. Главной характеристикой атома является число протонов в его ядре (заряд ядра) — порядковый номер химического элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Атом — это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства.

Таблица 1

Характеристики элементарных частиц

Частица	Обозначение	Заряд, Кл	Масса покоя, кг
Протон	${}_1^1p$	$+1,60219 \cdot 10^{-19}$	$1,67265 \cdot 10^{-27}$
Нейтрон	${}_0^1n$	0	$1,67495 \cdot 10^{-27}$
Электрон	$e^-$	$-1,60219 \cdot 10^{-19}$	$9,10953 \cdot 10^{-31}$

Примечание. В  ${}_1^1p$ ,  ${}_0^1n$  верхний индекс означает массу частицы, нижний — заряд.

Химический элемент — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра, каждый элемент имеет свое обозначение. Современные символы химических элементов ввел в практику шведский химик Й. Я. Берцелиус в 1813 г. Он предложил обозначать элементы начальными буквами их латинских названий. Например, сера — *Sulfur*, символ S, кислород — *Oxygenium*, символ O. Если названия нескольких элементов начинаются с одной и той же буквы, к первой букве добавляется следующая: кремний — *Silicium*, символ Si. Атомы одного и того же элемента могут иметь различное число нейтронов в ядре, следовательно, и разную атомную массу — это *изотопы* данного элемента. Водород имеет три изотопа:  ${}_1^1H$  — протий (водород),  ${}_1^2D$  — дейтерий,  ${}_1^3T$  — тритий. До середины XX в. было известно 92 элемента, в настоящее время существующих в природе и синтезированных элементов 118, из которых восемь элементов составляют 97,13% массы всей земной коры и окружающей ее атмосферы: кислород (49,1%), кремний (26,0%), алюминий (7,45%), железо (4,2%), кальций (3,25%), натрий (2,40%), магний (2,35%), калий (2,35%). Соединения именно этих элементов широко используются в строительном деле.

Вещества (вода, железо, песок и др.) состоят из частиц — атомов, молекул или ионов, обладающих определенными химическими и физическими свойствами.

Химические соединения подразделяют на группы.

1. Простые — молекулы веществ состоят из атомов одного химического элемента; по свойствам их делят на металлы (цинк, медь, железо

и др., отличительные признаки: электропроводность, ковкость, металлический блеск, высокая теплопроводность) и неметаллы (водород, углерод, кремний, кислород и др.).

2. Сложные — их молекулы состоят из атомов различных химических элементов. Среди этих соединений различают:

1) неорганические вещества: оксиды —  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ; основания —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; кислоты —  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; соли —  $\text{CaCO}_3$ ; соединения водорода с различными элементами —  $\text{NH}_3$  (аммиак),  $\text{NaH}$  (гидрид натрия);

2) органические, к которым относят соединения углерода с различными элементами —  $\text{CH}_4$  (метан),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (уксусная кислота),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (спирт) и др.

Наименьшей частицей вещества, сохраняющей его химические, физические свойства и способной к самостоятельному существованию, является молекула. Молекулы простых веществ могут быть:

1) одноатомные — молекулы благородных газов (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон);

2) двухатомные —  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.;

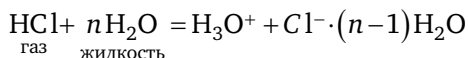
3) трехатомные —  $\text{O}_3$  (озон) и многоатомные, например, сера ( $\text{S}_8$ ).

При химических явлениях (*химических реакциях*) молекулы разрушаются, атомы сохраняются, но уже в других соединениях.

Например, во влажном воздухе железные металлоконструкции подвергаются коррозии — на поверхности появляется рыхлый красно-бурый налет (ржавчина):



Химия изучает превращения веществ, при которых в результате соединения, разъединения или перегруппировки атомов в молекулах образуются новые вещества. Во многих химических процессах атомы могут переходить в заряженное состояние (*ионы*), частицы несут положительный (катионы) или отрицательный (анионы) заряд — процесс электролитической диссоциации. Например, при растворении газа  $\text{HCl}$  (хлороводород) в воде образуется хлороводородная (соляная) кислота — появляются ионы:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  — катион гидроксония (гидрат катиона водорода,  $\text{H}^+$ );  $\text{Cl}^- \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O}$  — хлорид-анион ( $\text{Cl}^-$ ), гидратированный.

Для каждого вещества характерна совокупность определенных физических и химических свойств. Физические свойства — агрегатное состояние, цвет, плотность, температуры кипения и плавления, электрическая проводимость, растворимость в воде — выражают физическими константами. При исследовании химических свойств вещества выясняют, в каких химических реакциях оно участвует, с какими другими веществами взаимодействует. Для изучения химических свойств

вещества его берут в виде «тела», т.е. части вещества, ограниченной в пространстве — кусочек металла, кристаллы соли, капли воды, порошок цемента и т.п.

Раздел химии, рассматривающий количественный состав веществ и количественные соотношения между реагирующими веществами, называется стехиометрией. Расчеты количественных соотношений между элементами в соединениях или между взаимодействующими веществами в химических реакциях называются, соответственно, *стехиометрическими*. В основе этих расчетов лежат основные химические законы: сохранения массы веществ; сохранения энергии; постоянства состава; кратных отношений; закон Авогадро и его следствия; закон эквивалентов Рихтера.

В развитие химической науки большой вклад внесли отечественные ученые. Величайшим русским химиком по праву можно назвать М. В. Ломоносова (1711—1765) — он впервые сформулировал законы сохранения массы веществ и энергии (1749, 1760). С экспериментальных работ Ломоносова начинается *новая химия* вместо алхимии. Труды Дмитрия Ивановича Менделеева (1834—1907) положили начало *современной химии*. В 1869 г. он сделал свое главное открытие — Периодический закон химических элементов, и создал графическое выражение этого закона, Периодическую систему химических элементов Д. И. Менделеева, которые относятся к фундаментальным открытиям в области не только химии, но и физики, и являются базой для дальнейшего развития многих наук.

О химии в строительстве. Более 60% капитальных вложений в гражданском и промышленном строительстве приходится на строительные материалы. *Основные материалы в строительстве* — естественные каменные материалы (известняки, мрамор, гранит и другие минералы), керамические материалы и изделия, вяжущие вещества (неорганические и органические), бетоны и бетонные изделия, строительные растворы, искусственные каменные материалы и изделия, металлы и металлические изделия, лаки, краски, стекло, полимерные и древесные материалы. Качество строительных материалов определяется физико-химическими и механическими свойствами, которые зависят от их химического состава и строения молекул.

С глубокой древности ( $\approx 5000$  лет до н.э.) используется в строительстве «гашеная известь»  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В смеси с кварцевым песком ( $\text{SiO}_2$ ) ее применяют для изготовления строительного раствора («теста»). В ходе твердения этого неорганического вяжущего материала, полученного при «затворении» (смешивании в определенных соотношениях) извести водой, образуется карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . Рост прочности происходит медленно в результате взаимодействия гидроксида кальция с углекислым газом, который содержится в воздухе — идут процессы перекристаллизации с образованием более прочной кристаллической решетки.

Цементы — это вяжущие материалы, твердеющие не только на воздухе, но и в воде. Такие материалы называются гидравлическими вяжущими. Наиболее широко в практике строительства применяется портландцемент, впервые полученный в Англии в средние века и получивший название от острова Портленд. В состав цементов входят соединения кальция (силикаты, алюминаты, ферриты) и различные добавки — наполнители, ускорители твердения, поверхностно-активные вещества и др. При смешивании с водой цементы образуют пластичную массу («тесто»), затвердевающую в прочное камневидное тело — цементный камень. Первая стадия затвердевания цементного теста называется *схватыванием*.

Разработкой теории схватывания и твердения вяжущих веществ занимались такие химики, как Лавуазье (1765), Ле Шателье (1887), Михаэлис (1893), Байков А. А., Будников П. П. и другие. Александр Александрович Байков (1870—1946) предложил в 1927 г. теорию твердения цементного теста, в основе которой лежат процессы гидратации, гидролиза, гелеобразования и кристаллизации продуктов этих химических реакций. На основе фундаментальных исследований Петр Петрович Будников (1885—1968) создал новые виды вяжущих веществ (гипсовые, глино-известковые, шлаковые цементы), различные виды огнеупорных и изоляционных материалов, строительной керамики. Им была разработана технология получения гидротермального цемента, безобжиговых строительных материалов, вспученного перлита, закристаллизованных стекол, высокоогнеупорных оксидов с температурами плавления выше 2000°C. За разработку технологий производства строительных материалов Будников П. П. трижды был удостоен Государственной премии СССР (1942, 1950 и 1952 гг.) и звания Героя Социалистического труда (1965).

В настоящее время химия цементов — это уже самостоятельная наука, в которой теоретические исследования тесно переплетаются с практической деятельностью. Из школьного курса химии известно о катализаторах — веществах, малые добавки которых могут резко ускорять скорость протекания многих процессов, в т.ч. получение цементов и их твердение. В 1980-е гг. во Всесоюзном НИИ цемента группой молодых ученых (Иващенко С., Писарева Г., Астанский Л.) изучались свойства многих химических элементов, которые можно использовать в цементном производстве. В результате было найдено несколько десятков соединений, добавки которых снижают температуры обжига при производстве цемента, позволяют получить цементы с более высокими качествами, ускоряют процесс твердения.

Знание химических свойств элементов, их соединений формирует понимание процессов, протекающих при эксплуатации строительных материалов в различных условиях.

# Глава 1

## ВОДА И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬНОМ ДЕЛЕ

Вода активно используется в строительстве, поэтому так важно знание ее свойств. С одной стороны, вода используется для затворения строительных растворов, с другой — агрессивные водные растворы разрушают бетонные конструкции, провоцируют коррозию металлов и сплавов.

### 1.1. Физические свойства воды

Природная вода, где бы она ни находилась и в каком бы агрегатном состоянии (газообразном, жидком или твердом) ни была, всегда представляет собой раствор других веществ: газообразных, жидких или твердых.

Вода обладает рядом уникальных физических свойств: наиболее высокими теплоемкостью и энтальпией растворения (за исключением аммиака), высокой диэлектрической проницаемостью и растворяющей способностью, наиболее высоким поверхностным натяжением из всех жидкостей, используемых в строительстве.

Уникальность многих свойств воды обусловлена строением ее молекул.

На рис. 1.1 показано образование молекулы воды из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Электронные формулы атомов водорода и кислорода соответственно:



У атома водорода лишь один электрон, а у атома кислорода на внешнем электронном слое шесть электронов. По правилу «октета» два атома водорода замещают вакансию двух недостающих (до 8) электронов внешнего энергетического уровня атома кислорода для его устойчивости (рис. 1.1).

В молекуле воды атом кислорода находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Четыре из восьми электронов, занимающих  $sp^3$ -орбитали атома кислорода, образуют связи O—H, а две электронные пары остаются неподеленными, т.е. принадлежащими атому кислорода.



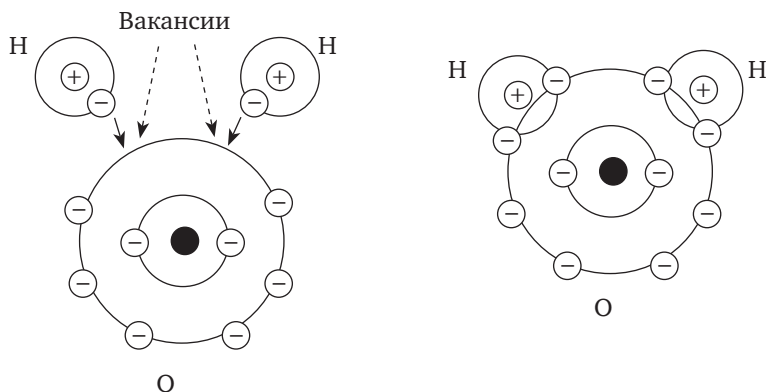


Рис. 1.1. Схема образования молекул воды

Поэтому угол связи значительно меньше  $180^\circ$  — всего  $104^\circ 27'$  (рис. 1.2), что приводит к неполной компенсации внутримолекулярных сил, избыток которых обуславливает асимметрию распределения зарядов, создающую полярность молекулы воды.

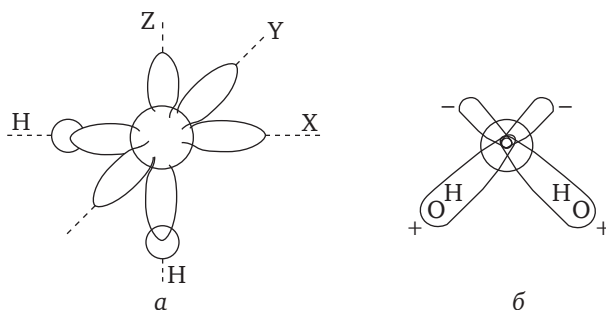


Рис. 1.2. Гипотетические молекулы воды:

а — электроны не сосредоточены в одной точке, а «размазываются» по орбите, которая соответствует не линии, а оболочке в форме электронного облака (орбиты электронов двух атомов водорода шарообразны; орбиты двух внутренних электронов атомов кислорода шарообразны, а наружные представлены в форме объемных восьмерок, направленным по трем координатным осям); б — орбиты двух атомов водорода сильно вытянуты

Полярность у воды более значительная, чем у других веществ, это определяет величину ее дипольного момента и диэлектрической проницаемости. Последняя у воды весьма велика и определяет интенсивность растворения водой различных веществ. При  $0^\circ\text{C}$  диэлектрическая проницаемость воды (в твердой фазе) составляет 74,6; при  $20^\circ\text{C}$  она равна 81.

Полярность молекул воды, наличие неподеленных пар электронов у атомов кислорода, смещение обобществленных пар электронов к атому кислорода являются причиной образования водородных связей, что приводит к ассоциации молекул воды.

Указанные особенности строения молекул воды вызывают аномалии ее свойств.

В жидком состоянии вода является смесью дигидроля ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>, тригидроля ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub> и одиночных молекул. В твердом состоянии существуют преимущественно молекулы тригидроля, имеющие наибольший объем (рис. 1.3).

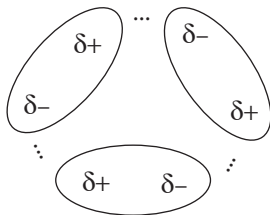


Рис. 1.3. Ассоциация молекул воды с образованием тригидроля

**Плотность воды.** Максимальная плотность отмечается при 4°C. Для воды зависимость между объемом и температурой не однозначна (как в нормальных условиях для других веществ), а двузначна. Например, при 3 и 5°C масса воды занимает один и тот же объем, так же как и при 0,2 и 8°C и т.д. Несмотря на указанную аномалию, вода служит эталоном плотности при 4°C, когда 1 см<sup>3</sup> ее имеет массу 1 г. При замерзании объем воды возрастает внезапно примерно на 11% и так же внезапно, скачком, уменьшается в обратном направлении при таянии льда. При превращении ее в лед происходит увеличение объема, что приводит к возникновению избыточного давления, достигающего, как показывают наблюдения, 2500 кг/см<sup>2</sup>. Именно этим объясняется разрушительная сила замерзающей воды в замкнутых пустотах: бетонах, строительных смесях, что приводит к дроблению фундаментов и бетоноконструкций в дальнейшем на мелкие осколки. Именно поэтому нельзя проводить строительные работы с заливкой бетонных фундаментов, стен и т.п. при температуре ниже 0°C. С повышением температуры жидкой воды ее плотность понижается: на интервале от максимальной плотности при 4°C, равной 1, до точки кипения воды 100°C — на 4% (от 1 до 0,95838).

**Температура кипения** воды находится в прямой зависимости от давления: с увеличением давления она возрастает. Это свойство воды раньше использовалось для определения высоты местности в горах. Температура кипения повышается также с увеличением содержания в воде растворенных веществ. Иная зависимость наблюдается между давлением и точкой замерзания (плавления) воды: с повышением давления она падает (но только до давления 220 МПа. При давлении 1 атм аномальны точки замерзания (плавления) и кипения воды (соответственно 0 и 100°C).

**Поверхностное натяжение** — это способность пограничных молекул воды, а также твердых тел сцепляться, «стягиваться», самоуплотняться (когезия). На поверхности воды образуются сцепления молекул,

создающие пленку натяжения, для разрыва которой потребуется немалая сила. На этой пленке могут лежать, не погружаясь в воду, предметы, которые в восемь раз и более тяжелее воды, например лезвие безопасной бритвы, иглолка. Поверхностное натяжение воды при 1°C составляет 72 мН/м — это очень высокое значение (сравните: для спирта оно составляет 22, для ацетона — 24, для бензина — 29 мН/м). Только ртуть имеет еще более высокое поверхностное натяжение (500 мН/м).

У воды есть и еще одно удивительное свойство — **«прилипание» (адгезия)**, которое можно наблюдать в узких стеклянных трубках (капиллярах), где вода поднимается вверх вопреки силам притяжения. В таких трубках сочетаются силы сцепления молекул воды в пограничном с воздухом слое со способностью воды смачивать стекло, «прилипать» к нему. В результате в капилляре образуется вогнутая поверхность выше естественного уровня воды. У ртути, обладающей более высоким поверхностным натяжением, адгезия отсутствует, поэтому ртуть в капиллярной трубке имеет не вогнутую, а выпуклую поверхность.

Существует понятие **капиллярной постоянной**, которая равна произведению высоты подъема жидкости на радиус капилляра. Капиллярная постоянная для чистой воды линейно уменьшается с увеличением температуры, а при достижении критической температуры становится равной нулю. Предельная высота капиллярного подъема воды при 1°C составит в крупном песке около 2, в мелком — 1,2 м, а в чистой глине — 12 м, причем продолжительность подъема для крупных капилляров — 5—10 суток, а для мелких до 16 месяцев.

**Теплоемкость воды** сама по себе не аномальна, но она в 5—30 раз выше, чем у других веществ. У всех тел, кроме ртути и жидкой воды, удельная теплоемкость с повышением температуры возрастает. У воды же удельная теплоемкость в интервале температур от 0 до 35°C падает, а затем начинает возрастать.

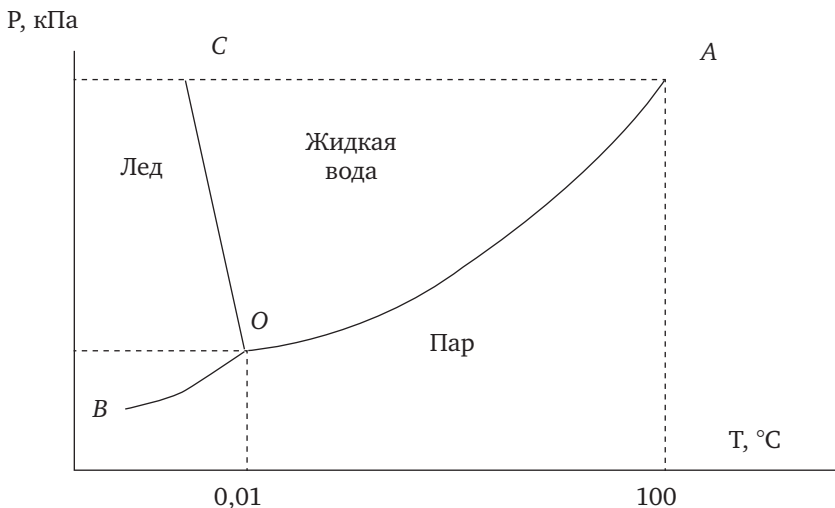
Удельная теплоемкость воды при 16°C условно принята за единицу и служит, таким образом, эталоном меры для других веществ.

**Испарение, транспирация, сублимация и конденсация.** Общеизвестно, что испарение — переход вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное (в пар). Обычно под испарением жидкости понимают превращение ее в пар, а испарение твердых тел называется сублимацией (или возгонкой). Обратный процесс, т.е. переход вещества из газообразного состояния в жидкое, именуется конденсацией.

До последнего времени считалось, что лед может переходить в пар, минуя жидкую фазу, т.е. происходит процесс сублимации. Однако последние более детальные исследования показали, что это не так. В действительности поверхность льда покрыта даже при отрицательных температурах переохлажденной квазжидкой пленкой связанной воды. Таким образом, испаряется не лед, а непрерывно пополняющаяся пленочная жидкая вода за счет подплавления льда. Это обстоятельство имеет очень большое значение при строительстве самых разнообраз-

ных подземных хранилищ, мостов, зданий в условиях многолетнемерзлых грунтов.

При температуре кристаллизации (или плавления) жидкость находится в состоянии равновесия с твердой фазой вещества. Зависимость между давлением водяного пара и температурой, а также условия равновесного существования воды в различных фазах отражает диаграмма состояния воды (рис. 1.4).



**Рис. 1.4. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений (схема)**

Точки кривой *OA* обозначают, при каких температурах и давлениях существует равновесие между водой и паром; точки кривой *OC* соответствуют давлению и температуре, при которых находятся в равновесии лед и вода.

Кривые *OA*, *OB* и *OC* делят область диаграммы на три области, соответствующие устойчивости одного из агрегатных состояний воды.

Точка пересечения этих кривых *O* соответствует температуре и давлению, при которых в равновесии находятся все три фазы, поэтому ее называют тройной точкой (ей соответствует давление 0,6 кПа и температура 0,01°C).

Замерзание природной воды зависит от температуры, давления, минерализации (количества растворенных веществ) и изотопного состава. Так, при концентрации раствора поваренной соли NaCl в 5 г/л он замерзнет при -0,38°C; 50 г/л — при -3,78°C и, наконец, при 100 г/л — при -7,44°C. Дальнейшее увеличение минерализации не предохраняет раствор от замерзания, происходит процесс вымораживания, которым пользуются, например, при добыче соли.

Зачастую, чтобы изготовить фундамент или другую конструкцию из бетона на морозе в воду добавляют поваренную соль, однако это увеличивает хрупкость изделия.

## 1.2. Растворимость углекислого газа в воде

Углекислый газ поступает в атмосферу (наземную и подземную) преимущественно за счет окисления, брожения и гниения органических остатков и дыхания водных организмов. В атмосфере его содержание при парциальном давлении 0,0003 атм невелико — около 0,03%.

В 1 л чистой воды при таком давлении и температуре 15°C может раствориться всего лишь 0,59 мг углекислого газа. В земных недрах на значительных глубинах его содержание может достигать очень больших значений, и источником этого газа чаще служат глубинные процессы выделения его из вещества мантии и нижней литосферы. Источником углекислого газа могут быть природные минералы — карбонаты. Растворимость углекислого газа в воде повышается с уменьшением температуры (рис. 1.5), поэтому процессы углекислотной коррозии бетона в холодное время года идут интенсивнее.

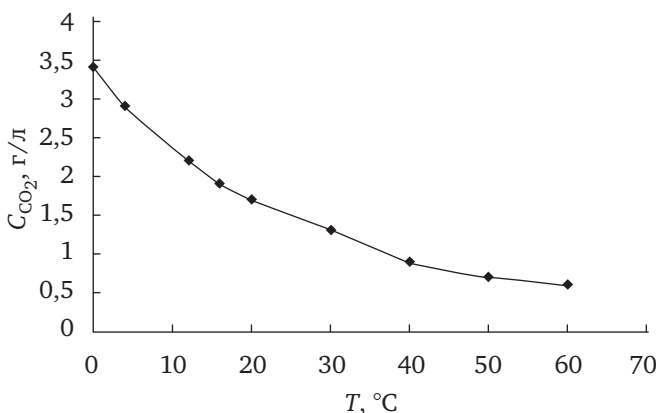


Рис. 1.5. Растворимость углекислого газа в воде при различной температуре

## 1.3. Химический состав природных вод

Химический состав природных вод весьма разнообразен. Существует множество классификаций их, построенных по разным принципам. В настоящее время все природные воды по преобладающему аниону делят на три класса:

- 1) хлоридные;
- 2) сульфатные;
- 3) гидрокарбонатные.

По содержанию катионов каждый класс подразделяется в свою очередь на три группы:

- 1) кальциевую;
- 2) магниевую;
- 3) натриевую.



По преобладающему растворенному газу воды могут быть подразделены на азотные, сероводородные, углекислые и т.д. Самыми главными и наиболее распространенными компонентами в природных растворах являются хлор, а затем натрий, далее следуют анионы: сульфат  $\text{SO}_4^{2-}$ , гидрокарбонат  $\text{HCO}_3^-$  и карбонатной  $\text{CO}_3^{2-}$ ; катионы: кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , магния  $\text{Mg}^{2+}$  и др (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Основные компоненты, растворенные в воде мирового океана**

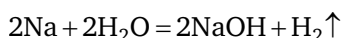
Компоненты	Содержание	
	мг/кг	ммоль/кг
Катионы		
$\text{Na}^+$	10 722	466
$\text{Mg}^+$	1297	108
$\text{Ca}^+$	417	20,8
$\text{K}^+$	382	10
Всего	12 818	—
Анионы		
$\text{Cl}^-$	19 337	545
$\text{SO}_4^{2-}$	2705	56
$\text{HCO}_3^-$	97	1,6
$\text{Br}^-$	66	0,8
$\text{CO}_3^{2-}$	6	0,2
Всего	22 211	—

Содержание ионов в воде выражают в мг на 1 кг воды или в миллимоль эквивалентов иона на 1 кг воды

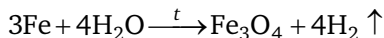
## 1.4. Химические свойства воды

### Взаимодействие с металлами

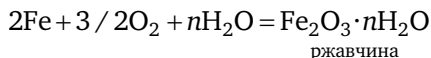
Наиболее активные металлы (металлы подгруппы лития, а также кальций, стронций и барий) взаимодействуют с водой уже при комнатной температуре, образуя соответствующий гидроксид и выделяя водород, например:



Менее активные металлы реагируют с водой при высоких температурах:



Важную в практическом отношении роль играет другая форма взаимодействия металлов с водой. В результате коррозии железа в воде при обильном доступе кислорода образуются гидратные формы железа (III):

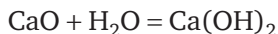


Многие металлы адсорбируют водяные пары из воздуха, образуя на поверхности тончайшую пленку влаги. Именно поэтому в сухом воздухе (когда водяных паров адсорбируется меньше) ржавление стали происходит менее интенсивно.

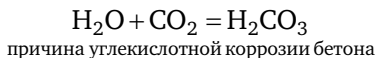
### Взаимодействие с оксидами

Химическое взаимодействие воды с оксидами по сути является реакцией присоединения. Вода со многими оксидами металлов образует соответствующие гидроксиды основного характера.

Например, процесс гашения комовой извести



Кислотные оксиды при взаимодействии с водой образуют кислоты:

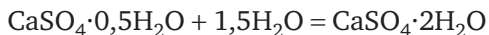


### Взаимодействие с солями

При взаимодействии воды с солями могут происходить реакции **гидратации** и **гидролиза**.

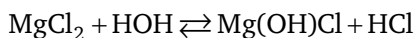
В общем энергия гидратации ионов очень высокая. Именно высокой энергией гидратации ионов и объясняется способность ионных кристаллов растворяться в воде. Ионы поверхностного слоя такого кристалла по мере их гидратации получают возможность переходить в раствор. Обычно соли, состоящие из хорошо гидратируемых ионов, обладают сравнительно высокой растворимостью. Однако в целом растворимость зависит от многих факторов и ни один из них не может служить показателем большей или меньшей растворимости соли.

Например, при твердении строительного гипса происходит гидратация с образованием кристаллогидрата:

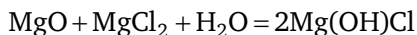


**Гидролизом солей** называются реакции взаимодействия ионов соли с молекулами воды с образованием основания (или основных солей) и кислоты (или кислых солей). Реакции гидролиза обычно сопровождаются изменением pH раствора. Реакция гидролиза возможна в том случае, если ионы соли могут образовать с молекулами воды малорастворимое соединение или слабо диссоциирующий электролит.

Например, при затворении магниальных вяжущих протекает реакция с выделением основной соли магния и кислоты:

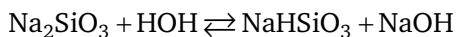


Чтобы увеличить степень гидролиза необходимо нейтрализовать кислоту, поэтому в систему вносят основной оксид  $\text{MgO}$  и процесс затворения выглядит следующим образом:

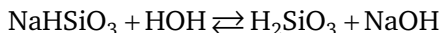


Таким образом, для усиления гидролиза нужно ввести в раствор такое вещество, которое связывало бы какой-нибудь из продуктов гидролиза или выводило его из сферы взаимодействия.

Для подавления гидролиза можно ввести в раствор хотя бы один из ионов, входящих в продукты гидролиза. Так, степень гидролиза силиката натрия (жидкое стекло) значительно меньше в растворе щелочи, чем в чистой воде:



Если ввести в данную равновесную систему кислоту, то она вступит в реакцию со щелочью, образующейся при гидролизе силиката натрия, и этим будет способствовать течению реакции в прямом направлении. В таком случае гидролиз может пойти полностью до конечных продуктов:



Кремниевая кислота малорастворима в воде, поэтому образует защитный гидрофобный слой на изделии, обработанном жидким стеклом, например в качестве гидроизоляции.

## 1.5. Водородный показатель

**Кислотность** (кислая среда) и **щелочность** (щелочная среда) воды характеризует водородный показатель (pH) — отрицательный логарифм концентрации ионов водорода

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ или } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Аналогично рассчитывается гидроксильный показатель

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \text{ или } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}.$$

Величина pH определяется количественным соотношением в воде ионов водорода ( $\text{H}^+$ ) и гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ).

В дистиллированной воде среда нейтральная,  $\text{pH} = 7$  (концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  одинаковы). При добавлении в воду какой-либо кислоты (или реагента  $\text{pH}$ -минус — раствора соляной, серной и других кислот) концентрация ионов водорода повышается, реакция среды становится кислой —  $\text{pH}$  меньше 7 (чем меньше  $\text{pH}$ , тем более кислая среда). При добавлении в воду моющих средств (или  $\text{pH}$ -плюс — сода, гидроксид натрия и др.) реакция среды становится щелочной —  $\text{pH}$  больше 7.

В зависимости от величины водородного показателя природные воды бывают (рис. 1.6):

- сильнокислые,  $\text{pH} < 3$ ;
- кислые,  $\text{pH} = 3 \div 5$ ;
- слабокислые,  $\text{pH} = 5 \div 6,5$ ;
- нейтральные,  $\text{pH} = 6,5 \div 7,5$ ;
- слабощелочные,  $\text{pH} = 7,5 \div 8,5$ .



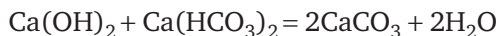
**Рис. 1.6. Концентрация водородных ионов, водородный показатель и реакция среды**

Кислая реакция природной воды указывает, как правило, на присутствие в воде сульфатов, хлоридов и нитратов железа, марганца, алюминия. При  $\text{pH}$  меньше 7,0 усиливаются процессы коррозии металлических деталей и конструкций.

Щелочность воды ( $\text{pH}$  больше 7) обусловлена присутствием в воде карбонатов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и гидрокарбонатов ( $\text{HCO}_3^-$ ) натрия, кальция, калия и магния. В щелочной среде образуются малорастворимые соединения железа, марганца, алюминия, меди, кальция, магния.

Низкое содержание гидрокарбонатов вызывает выщелачивающее действие воды. Наиболее интенсивно растворяется гидрат окиси кальция в мягкой воде, а растворимые в воде гидрокарбонаты кальция и магния ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ) снижают растворимость гидроксида кальция.

При высокой щелочности воды в цементном камне может образоваться малорастворимый карбонат кальция, повышающий плотность и устойчивость цементного камня к разрушению:



Для абсолютно чистой воды при 22°C

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

Значения pH и pOH связаны выражением ионного произведения воды:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

$$\text{или } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

## 1.6. Жесткость воды

**Жесткость воды** — один из важнейших показателей ее качества. Общей жесткостью называют суммарную концентрацию ионов кальция и магния, выраженную в эквивалентных единицах (ммоль/кг). Общую жесткость воды подразделяют на **кальциевую** и **магниевую**.

С 1 января 2005 г. в России введена единица жесткости — градус жесткости, «°Ж».

Один градус жесткости соответствует содержанию 20,04 мг ионов кальция или 12,15 мг ионов магния в 1 литре (кг) воды.

По значению общей жесткости  $J_0$  природных вод установлена следующая классификация:

- $J_0 < 1,5$  ммоль/кг — малая жесткость;
- $J_0 = 1,5 \div 3,0$  ммоль/кг — средняя;
- $J_0 = 3,0 \div 6,0$  ммоль/кг — повышенная;
- $J_0 = 6,0 \div 12,0$  ммоль/кг — высокая;
- $J_0 > 12$  ммоль/кг — очень высокая жесткость.

Один российский градус жесткости °Ж соответствует: 2,804 немецким градусам, 5,005 французским градусам, 3,511 английским градусам, 50,045 американским градусам.

В Западной Европе и Америке для оценки малых количеств веществ используют обозначение «ppm». Один «ppm» соответствует содержанию вещества массой 1 мг в 1 л раствора (воды).

Немецкий градус жесткости (°αGH) соответствует содержанию 10 мг оксида кальция в 1 л воды (10 ppm CaO).

Французский градус жесткости соответствует содержанию 10 мг карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  в 1 л. воды (10 ppm  $\text{CaCO}_3$ ).

Английский градус жесткости соответствует содержанию 14,29 мг  $\text{CaCO}_3$  в 1 л воды (14,29 ppm  $\text{CaCO}_3$ ).



Американский градус жесткости соответствует содержанию 1 мг карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  в 1 л воды (1 ppm  $\text{CaCO}_3$ ).

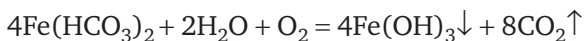
---

Для питьевой воды жесткость не должна быть более 6 ммоль/л. Для паровых котлов и некоторых предприятий (крашение тканей, производство волокна и т.д.) — не более 0,005—0,02 ммоль/л.

---

Часть  $\text{Ж}_O$ , эквивалентной содержанию гидрокарбонатов, называется **карбонатной жесткостью** (временная, устранимая); разность между общей и карбонатной жесткостями называется **некарбонатной жесткостью** (постоянная).

Временной карбонатную жесткость называют потому, что она устраняется кипячением:



Бурый цвет накипи указывает на содержание в воде ионов железа(III).

Наличие в воде наряду с указанными выше катионами анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др., обуславливает постоянную (некарбонатную) жесткость.

При кипячении постоянная жесткость не устраняется, но при выпаривании на стенках сосуда образуются в виде накипи малорастворимые осадки типа  $\text{CaSO}_4$ .

Соли  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ , содержащиеся в воде с постоянной жесткостью, вызывают коррозию стальных конструкций.

В строительной практике необходимо учитывать жесткость воды, контактирующей с бетоном, так как и  $\text{MgCl}_2$ , и  $\text{MgSO}_4$  вызывают коррозию бетона.

Использование жесткой воды для промышленных целей возможно в ряде случаев только после устранения жесткости (т.е. после умягчения воды).

### Способы умягчения воды

Для умягчения воды используют различные методы.

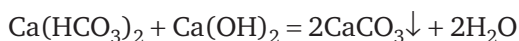
1. **Термический** метод основан на нагревании воды, ее дистилляции или вымораживании.

Кипячением можно полностью удалить оксид углерода(IV) (углекислоту) и, следовательно, намного снизить карбонатную кальциевую жесткость. Однако полностью устранить указанную жесткость не удастся, так как  $\text{CaCO}_3$  хотя незначительно (13 мг/л при температуре 13°C), но все же растворим в воде. Кипячением устраняется также частично жесткость, обусловленная наличием сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ , растворимость которого падает до 0,65 г/л при температуре 100°C.

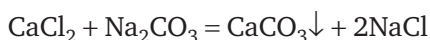
2. **Реагентный** метод, при котором находящиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  связываются различными реагентами в практически нерастворимые соединения. В качестве реагентов для умягчения воды применяют: гашеную известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , кальцинированную соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ .

Основные способы реагентного умягчения воды.

**Известковый** — целесообразен для умягчения воды с высокой карбонатной жесткостью и невысокой некарбонатной жесткостью. При этом способе, кроме извести, в воду добавляют коагулянты:



**Известково-содовый** — применяется лишь для относительно неглубокого умягчения до 1,4—1,8 ммоль/л;



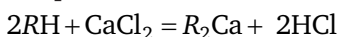
**Содово-натриевый** — применяется для умягчения вод, в которых карбонатная жесткость немного больше некарбонатной.

При любом способе реагентное умягчение воды предполагает использование такого технологического оборудования, как отстойники, осветлители с взвешенным слоем осадка или фильтры для отделения переведенных в нерастворимое состояние солей жесткости от умягченной воды.

Применение данных методов не позволяет производить глубокое умягчение воды для нужд теплоэнергетики (менее 1—3 ммоль/л).

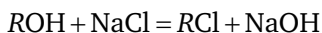
3. Метод **ионного обмена** основан на фильтровании умягчаемой воды через специальные материалы, обменивающие входящие в их состав ионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащиеся в воде.

Для этого применяются специально разработанные мелкозернистые ионообменные смолы, не подверженные залипанию окислированным железом. Ионообменные смолы (иониты) — высокомолекулярные соединения, имеющие функциональные группы, способные к обмену ионами: катиониты — обменивают катионы функциональной группы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и др.) на катионы из раствора. Схематично это можно представить в виде:



катионит

Аниониты имеют подвижные анионы ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.):



анионит

Данный метод позволяет умягчать воду «в одну стадию», легко автоматизируется и может эксплуатироваться без постоянного обслуживания, что важно, когда речь идет о небольших или удаленных объектах, где невозможно использование сложных схем. Основным недостатком данного метода является использование концентрированных раство-

ров поваренной соли для регенерации ионообменной смолы. Сброс таких промывных вод от небольших объектов как правило не вызывает осложнений, так как в системе канализации происходит их разбавление до неопасных концентраций.

4. **Баромембранный** метод обратноосмотического разделения основан на пропускании воды через полупроницаемую мембрану под давлением, превышающим осмотическое давление содержащихся в ней растворенных веществ, при котором молекулы воды проходят через мембрану, а растворенные вещества, в том числе и соли жесткости, концентрируются над мембраной, образуя концентрат.

5. **Комбинированные** методы представляют собой различные сочетания перечисленных выше способов.

Выбор того или иного метода главным образом определяется:

- глубиной умягчения (предельной величиной остаточной жесткости);
- качеством исходной воды;
- экономическими соображениями.

## Лабораторная работа

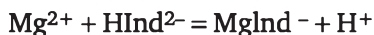
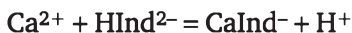
В ходе выполнений заданий студент самостоятельно осуществляет химические опыты, записывает признаки и уравнения реакций, на основании проведенных исследований делает выводы о свойствах воды и составе природных вод.

### Опыт 1. Определение общей жесткости воды и ее агрессивности по уровню магниальной коррозии бетона

*Сущность метода.* Общую жесткость воды определяют титриметрическим методом, используя в качестве титранта комплексон III (ЭДТА).

Сначала титруют воду раствором комплексона III в присутствии индикатора хромогена черного, определяют суммарное содержание в ней ионов кальция и магния. Затем находят отдельно содержание кальция, титруя вытяжку комплексон III в присутствии индикатора мурексида. По разности между результатами этих определений вычисляют содержание магния.

Индикатор хромоген черный образует с ионами магния и кальция комплексы винно-красного цвета в аммиачной среде:



Константы устойчивости комплексов равны соответственно  $2,6 \cdot 10^6$  и  $1 \cdot 10^7$  для  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Величина констант устойчивости комплексов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с комплексон III (ЭДТА) на порядок больше ( $3,7 \cdot 10^7$  и  $5 \cdot 10^8$ ). Поэтому при титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с ЭДТА (при  $\text{pH} \approx 10$ ):



В точке эквивалентности винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

Аналогично процесс протекает и с индикатором мурексидом — розовая окраска переходит в сине-фиолетовую.

**Реактивы и оборудование:** комплексон III (ЭДТА) 0,05 н., хромоген черный с NaCl, мурексид с NaCl, NaOH 2 н., аммиачный буфер ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  20 г +  $\text{NH}_4\text{OH}$  80 мл 25%-ного раствора), бюретка со штативом, коническая колба для титрования, пипетка на 100 мл.

**Выполнение опыта. Подготовка бюретки к работе.** Тщательно вымытую бюретку дважды ополосните небольшими порциями раствора ЭДТА для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполните бюретку титрантом так, чтобы мениск ее был несколько выше нулевого деления. Заполните раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха. Затем уберите воронку, так как с нее может капать раствор, и, выпуская лишний титрант ЭДТА, установите нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка готова к работе.

**Определение общей жесткости воды.** Образец исследуемой воды объемом 100 мл переносят пипеткой в колбу для титрования, прибавляют 5 мл аммонийной буферной смеси, вносят на кончике шпателя 20—30 мг индикатора хромогена черного и титруют 0,05 н раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски жидкости в синюю. Повторяют титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов находят среднее.

**Для определения содержания кальция** 100 мл воды переносят пипеткой в колбу для титрования, приливают 2,5 мл 2 н раствора NaOH, вносят на конце шпателя 30—40 мг смеси индикатора мурексида с хлоридом натрия. Затем медленно титруют жидкость 0,05 н раствором комплексона III до перехода розовой окраски в сине-фиолетовую, не исчезающую в течение 3 мин. Повторяют титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов находят среднее.

**Задание.** Запись данных опыта.

1. Занесите полученные данные по титрованию в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Результаты титрования воды

Номер опыта	$C_{\text{ЭДТА}}, \text{н}$	$V_{\text{воды}}, \text{мл}$	$V_1 \text{ ЭДТА}, \text{мл}$ ( $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ )	$V_2 \text{ ЭДТА}, \text{мл}$ ( $\text{Ca}^{2+}$ )	$\text{Ж}_0, \text{ммоль/л}$	$C_{\text{Mg}^{2+}}, \text{мг/л}$
1	0,05	100			—	—
2	0,05	100			—	—
среднее	0,05	100				

2. Рассчитайте значение общей жесткости воды

$$Ж_0 = C_{Ca^{2+}+Mg^{2+}} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot V_{1ср\ ЭДТА}}{V_{воды}} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)},$$

где  $C_{ЭДТА}$  — молярная концентрация эквивалентов раствора комплексона III, н;  $V_{1ср}$  — объем раствора комплексона, затраченный на титрование суммарного содержания ионов кальция и магния, мл;  $V_{воды}$  — объем воды, взятый для титрования, мл.

3. Рассчитайте концентрацию магния в анализируемой воде, мг/л:

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot (V_{1ср} - V_{2ср\ ЭДТА})}{V_{воды}} \cdot M_{эк\ Mg^{2+}} \cdot 1000 \text{ (мг/л)},$$

где  $C(ЭДТА)$  — молярная концентрация эквивалентов раствора комплексона III, н;  $V_{1ср}$  — объем раствора комплексона, затраченный на титрование суммарного содержания ионов кальция и магния, мл;  $V_{2ср}$  — объем раствора комплексона, затраченный на титрование ионов кальция, мл;  $V_{воды}$  — объем воды, взятый для титрования, мл;  $M_{эк\ Mg^{2+}}$  — молярная масса эквивалентов ионов магния, г/моль·экв.

4. На основании классификации воды по жесткости (п.1.6) оцените качество исследуемой воды и пригодность ее для пищевых и технических целей.

5. Учитывая нормативы содержания ионов магния по ГОСТ 31384—2008, оцените агрессивность исследуемой воды по отношению к бетону различных марок водонепроницаемости: W4 — 2000 мг/л  $Mg^{2+}$ , W6 — 3000 мг/л, W8 — 4000 мг/л.

## Опыт 2. Определение щелочности воды

*Сущность метода.* Содержание гидрокарбонатов и их трансформация определяется рН водного раствора:

—  $pH < 4,5$  — в воде присутствует только свободная углекислота ( $CO_2$ ),

—  $4,6 \leq pH \leq 8,4$  — щелочность определяется концентрацией гидрокарбонат-ионов,

—  $8,5 \leq pH < 12$  гидрокарбонатная щелочность постепенно уменьшается при одновременном увеличении карбонатной щелочности.

*Реактивы и оборудование.* HCl 0,1 н; метиловый оранжевый, универсальный индикатор; анализируемая вода; мерная пипетка на 100 мл, штатив с бюреткой; коническая колба для титрования; стакан для слива.

*Ход определения.* 1. *Определение рН анализируемой воды.* Пользуясь универсальным индикатором, определяют рН воды.

2. *Подготовка бюретки к работе.* Тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями кислоты для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполняют бюретку кислотой так, чтобы мениск ее был несколько выше нулевого деления. Заполняют раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха. Затем

убирают воронку, так как с нее может капать раствор, и, выпуская лишнюю кислоту, устанавливают нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка готова к работе.

3. Чистой мерной пипеткой вместимостью 100 мл переносят 100 мл анализируемой воды в коническую колбу. Прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого, раствор окрасится в желтый цвет.

4. *Приготовление раствора-«свидетеля».* В отдельную коническую колбу вносят 100 мл дистиллированной воды, 1 каплю соляной кислоты HCl и 1 каплю метилоранжа.

5. *Титрование.* Титруют воду раствором HCl до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторяют титрование 2—3 раза и заносят результаты титрования в таблицу.

*Задание.* Сделайте запись данных опыта.

1. Занесите результаты определений в табл. 1.3.

Чтобы вычислить гидрокарбонатную щелочность (град.) находят молярную концентрацию эквивалентов гидрокарбонат-ионов и умножают ее на 1000:

$$\text{Щ}_{\text{HCO}_3} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)}.$$

Таблица 1.3

Запись данных опыта

Номер опыта	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл	$V_{\text{HCl}}$ , мл	$C_{\text{эк HCl}}$ , моль/л	$\text{Щ}_{\text{HCO}_3}$ , ммоль/л
1	100		0,1	
2	100			
Ср.	100			

2. На основании полученного значения гидрокарбонатной щелочности воды определите агрессивность воды по отношению к коррозии бетона (см. ГОСТ в табл. 4.7).

3. Запишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения взаимодействия гидрокарбоната кальция с соляной кислотой

4. Составьте уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде, которое описывает процесс, повышающий плотность и устойчивость цементного камня к разрушению при высокой щелочности воды.

## Типовые расчеты

### Определение водородного показателя раствора

**Пример 1.** Чему равен pH в 0,001 М растворе гидроксида натрия?

*Решение.* 1. Напишем уравнение диссоциации гидроксида натрия:



2. Находим концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  по формуле:

$$[\text{OH}^-] = C_M \cdot \alpha_{\text{дисс.}} = 0,001 \text{ моль/л} \cdot 1 = 0,001 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

3. Рассчитаем концентрацию ионов  $\text{H}^+$  по формуле:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{воды}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}, \text{ моль/л}$$

4. Находим pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

$$\text{pH} = -\lg[10^{-11}] = 11.$$

**Пример 2.** Определите концентрацию ионов водорода в растворе, pH которого равен 4,60.

*Решение.* 1. Согласно условию задачи

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4,60.$$

2. Следовательно, концентрация ионов водорода равна

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,6} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

**Пример 3.** Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10,80?

*Решение.* 1. Из соотношения  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  находим:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,80 = 3,20.$$

2. Отсюда концентрация гидроксид-ионов равна

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 3,20;$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3,2} = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

### Определение общей и временной жесткости воды

**Пример 4.** Определить временную жесткость воды, если на титрование с метиловым оранжевым 100 мл исследуемой воды израсходовали 20,00 мл 0,1 н раствора  $\text{HCl}$

*Решение.* Находим значение щелочности воды по формуле:

$$\text{Щ}_{\text{HCO}_3^-} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 = \frac{20,00 \cdot 0,1000}{100} \cdot 1000 = 20 \text{ ммоль/л.}$$



**Пример 5.** Определите общую жесткость грунтовых вод, если на титрование с хромогеном черным 100 мл воды израсходовали 15,00 мл 0,05 н раствора ЭДТА.

*Решение.* Значение общей жесткости воды находим по формуле

$$Ж_о = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ср. ЭДТА}}}{V_{\text{воды}}} \cdot 1000 = \frac{0,05 \cdot 15}{100} = 7,5 \text{ ммоль/л.}$$

## Задания для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Определить щелочность воды, если на титрование с метиловым оранжевым 200 мл исследуемой воды израсходовали 10,00 мл 0,1020 н раствора HCl.
2. Рассчитайте значения водородного показателя в 0,0001 н растворе соляной кислоты.
3. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза хлорида железа(II).
4. Опишите особенности строения молекулы воды.

### Вариант 2

1. Определите общую жесткость грунтовых вод, если на титрование с хромогеном черным 100 мл воды израсходовали 15,3 мл 0,05 н раствора комплексона III.
2. Определите водородный показатель 0,01 н раствора гидроксида натрия.
3. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза хлорида магния.
4. Опишите сущность содово-известкового метода устранения жесткости воды. Составьте соответствующие уравнения реакций.

### Вариант 3

1. Опишите сущность водородной связи. Почему водородная связь оказывает влияние на свойства воды?
2. Определите общую жесткость грунтовых вод, если на титрование с хромогеном черным 100 мл воды израсходовали 8,7 мл 0,1004 н раствора комплексона III.
3. Вычислите концентрацию ионов водорода, если концентрация гидроксид-иона в этом растворе равна  $10^{-11}$  моль/л.
4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза силиката калия.

### Вариант 4

1. Чем объясняется высокая теплоемкость воды?
2. Определите щелочность грунтовых вод, если на титрование с метилоранжем 100 мл воды израсходовали 12,3 мл 0,1012 н раствора соляной кислоты.
2. Определите водородный показатель 0,01 н раствора соляной кислоты
3. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза карбоната натрия.

### Вариант 5

1. Опишите диаграмму состояния воды. Что такое «тройная» точка воды?
2. Определите общую жесткость грунтовых вод, если на титрование с хромогеном черным 200 мл воды израсходовали 22,1 мл 0,05 н раствора комплексона III.

3. Вычислите рОН раствора, в котором концентрация ионов водорода равна  $10^{-3}$  моль/л.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза силиката кальция.

### Вариант 6

1. Почему при замерзании воды объем увеличивается?

2. Определите щелочность грунтовых вод, если на титрование с метилоранжем 100 мл воды израсходовали 17,6 мл 0,1 н раствора соляной кислоты.

3. Определите водородный показатель 0,0001 н раствора азотной кислоты.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза сульфата магния.

### Вариант 7

1. Перечислите аномальные свойства воды. Как объяснить наличие этих свойств у воды?

2. Определить щелочность воды, если на титрование с метиловым оранжевым 100 мл исследуемой воды израсходовали 19,1 мл 0,1080 н раствора HCl

3. Вычислите рН раствора, в котором рОН=6.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза сульфата железа(II).

### Вариант 8

1. Дайте характеристику природной воды. Какие ионы наиболее часто содержатся в природных водах?

2. Определите общую жесткость грунтовых вод, если на титрование с хромогеном черным 100 мл воды израсходовали 9,8 мл 0,05 н раствора комплексона III.

3. Определите водородный показатель 0,1 н раствора гидроксида калия.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза карбоната калия.

### Вариант 9

1. Дайте классификацию вод по содержанию растворенных веществ.

2. Определите общую жесткость грунтовых вод, если на титрование с хромогеном черным 50 мл воды израсходовали 6,9 мл 0,1 н раствора комплексона III.

3. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе, в котором концентрация гидроксид-иона равна  $10^{-10}$  моль/л.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза силиката калия.

### Вариант 10

1. Опишите химические свойства воды. Составьте уравнения реакций взаимодействия воды с оксидами, солями.

2. Определите щелочность грунтовых вод, если на титрование с метилоранжем 100 мл воды израсходовали 21,3 мл 0,1017 н раствора соляной кислоты.

3. Определите водородный показатель 0,01 н раствора азотной кислоты.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза карбоната натрия.

### Вариант 11

1. Какие соли обуславливают жесткость воды?

2. Рассчитать щелочность воды, если на титрование с метиловым оранжевым 100 мл исследуемой воды израсходовали 16,1 мл 0,1060 н раствора HCl.

3. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе, в котором концентрация гидроксид-иона равна  $10^{-4}$  моль/л.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза карбоната магния.

### Вариант 12

1. Составьте уравнения реакций устранения карбонатной (временной) жесткости воды.

2. Определите общую жесткость грунтовых вод, если на титрование с хромогеном черным 100 мл воды израсходовали 24,0 мл 0,1 н раствора комплексона III.

3. Определите водородный показатель 0,00001 н раствора гидроксида натрия.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза силиката натрия.

### Вариант 13

1. В каких единицах измеряется жесткость воды? Чему равна жесткость мягкой воды, жесткой, очень жесткой?

2. Определите общую жесткость грунтовых вод, если на титрование с хромогеном черным 50 мл воды израсходовали 7,8 мл 0,1 н раствора комплексона III.

3. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе, в котором концентрация ионов водорода равна  $10^{-1}$  моль/л.

4. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза силиката натрия.

### Вариант 14

1. Составьте схемы ионообменного метода устранения жесткости воды.

2. Рассчитать щелочность воды, если на титрование с метиловым оранжевым 100 мл исследуемой воды израсходовали 10,00 мл 0,1020 н раствора HCl.

2. Рассчитайте значения водородного показателя в 0,00001 н растворе соляной кислоты.

3. Составьте в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения гидролиза хлорида железа(III).

### Вариант 15

1. С какими из указанных веществ будет реагировать вода: CaO, SiO<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>. Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Как повлияет добавление оксида магния на гидролиз хлорида магния? Составьте уравнения соответствующих реакций.

3. Определить жесткость воды, если на титрование с хромогеном черным 200 мл исследуемой воды израсходовали 11,00 мл 0,0500 н раствора ЭДТА.

4. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе, в котором концентрация гидроксид-иона равна  $10^{-8}$  моль/л.

## Тесты

1. Временная жесткость воды обусловлена содержанием в ней:

1) Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

2) Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

3) CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>;

4) CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>.

2. Вода имеет максимальную плотность при температуре:
  - 1)  $-4^{\circ}\text{C}$ ;
  - 2)  $-1^{\circ}\text{C}$ ;
  - 3)  $0^{\circ}\text{C}$ ;
  - 4)  $+4^{\circ}\text{C}$ .
3. Общая жесткость воды, представляющая собой сумму временной и постоянной жесткости, определяется методом:
  - 1) титриметрии;
  - 2) потенциометрии;
  - 3) колориметрии;
  - 4) всеми перечисленными методами.
4. При определении общей жесткости воды титрованием в качестве титранта применяют раствор:
  - 1)  $\text{HCl}$ ;
  - 2) ЭДТА;
  - 3)  $\text{NaOH}$ ;
  - 4)  $\text{AgNO}_3$ .
5. Для очистки воды методом коагулирования в качестве коагулянтов применяют:
  - 1) все указанные соли;
  - 2)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;
  - 3)  $\text{NaCl}$ ;
  - 4)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
6. Вода, необходимая для производства бетона, не должна содержать высокую концентрацию ионов:
  - 1)  $\text{Cl}^-$ ;
  - 2)  $\text{SO}_4^{2-}$ ;
  - 3)  $\text{NO}_3^-$ ;
  - 4)  $\text{PO}_4^{3-}$ .
7. Морская вода может успешно использоваться в технологических процессах:
  - 1) для приготовления бетона;
  - 2) для охлаждения барометрических конденсаторов на сахарных заводах;
  - 3) для охлаждения ядерных реакторов;
  - 4) для всех перечисленных случаев.
8. Удельная проводимость воды, не содержащей примесей, равна  $0,063 \text{ мксм/см}$ . При добавлении к воде хлорида натрия удельная проводимость:
  - 1) увеличивается;
  - 2) уменьшается;
  - 3) не изменяется.
9. Одним из показателей воды является сухой остаток. С увеличением временной жесткости воды сухой остаток:
  - 1) увеличивается;
  - 2) уменьшается;
  - 3) не изменяется.
10. При общей жесткости, равной  $4 \text{ ммоль/л}$ , вода является:
  - 1) жесткой;
  - 2) средней жесткости;
  - 3) мягкой.
11. Затраты энергии при нагреве жесткой воды:
  - 1) больше;
  - 2) меньше;
  - 3) одинаковые.

12. В образовании молекул воды участвуют гибридные орбитали атома кислорода:

- 1)  $ss$
- 2)  $sp$
- 3)  $sp^2$
- 4)  $sp^3$

13. Молекула воды имеет форму:

- 1) равностороннего треугольника;
- 2) равнобедренного треугольника;
- 3) квадрата.

14. Переохлажденная вода не содержащая центров кристаллизации без превращения в лед может быть охлаждена до:

- 1)  $-10^{\circ}\text{C}$ ;
- 2)  $-30^{\circ}\text{C}$ ;
- 3)  $-50^{\circ}\text{C}$ ;
- 4)  $-70^{\circ}\text{C}$ .

15. При замерзании объем воды:

- 1) увеличивается;
- 2) уменьшается;
- 3) не изменяется.

16. Перегретая вода, не содержащая газов, может быть доведена до температуры:

- 1)  $100^{\circ}\text{C}$ ;
- 2)  $150^{\circ}\text{C}$ ;
- 3)  $200^{\circ}\text{C}$ .

17. При затворении цемента водой pH среды повышается по причине:

- 1) гидролиза;
- 2) снижения содержания кремниевых кислот;
- 3) полимеризации;
- 4) гидратации.

18. Растворимость газов в воде с повышением температуры:

- 1) уменьшается;
- 2) увеличивается;
- 3) не изменяется.

19. Растворимость газов в воде с повышением давления:

- 1) увеличивается;
- 2) уменьшается;
- 3) не изменяется.

## Глава 2

# ДИСПЕРСНОЕ И КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 2.1. Классификация дисперсных систем

Дисперсным состоянием вещества называют его раздробленное состояние. Одно и то же вещество может находиться в различной степени раздробленности (дисперсности). *Степень дисперсности  $D$*  — величина, обратная размеру частиц

$$L : D = 1 : 1.$$

---

**Дисперсная система** — система, в которой одно или несколько веществ в виде мелких частиц распределены в другом веществе.

---

В состав дисперсных систем входят не менее двух компонентов: дисперсная фаза (раздробленное вещество) и дисперсионная среда (растворитель), в которой распределяется диспергированное вещество.

При размере частиц дисперсной фазы меньше 1 нм (атомы, ионы) образуются *однофазные дисперсные системы* — *гомогенные*, к ним относятся истинные растворы (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Классификация дисперсных систем

Система	Вид системы. Размер частиц, м(г)	Примеры	Способы обнаружения частиц
Истинный раствор	Ионная или молекулярно-дисперсная $< 1 \cdot 10^{-9}$	Поваренная соль в воде	Ионы и молекулы нельзя обнаружить оптическими методами. Они проходят через бумажный фильтр
Коллоидная система	Коллоидно-дисперсная $1 \cdot 10^{-9} — 5 \cdot 10^{-7}$	Мыло в воде	Коллоидные частицы можно обнаружить с помощью ультрамикроскопа. Они проходят через бумажный фильтр

Окончание табл. 2.1

Система	Вид системы. Размер частиц, м(г)	Примеры	Способы обнаружения частиц
Грубодисперсная	Суспензия, $> 5 \cdot 10^{-7}$	Глина в воде	Частицы можно обнаружить визуально. Они задерживаются бумажным фильтром.
	Эмульсия, $> 5 \cdot 10^{-7}$	Жир в воде	
	Аэрозоли, $> 5 \cdot 10^{-7}$	Мыльная пена	

С увеличением размера частиц дисперсной фазы между их поверхностью и дисперсионной средой обнаруживается граница раздела, такие дисперсные системы называются *гетерогенными* (*многофазными*). К гетерогенным системам относятся коллоидные (золи, от лат. *solutio* — раствор) и грубодисперсные (табл. 2.1)

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды представлена в табл. 2.2.

Большинство строительных материалов (бетоны, лаки, краски, грунтовки) представляют собой коллоидные системы. Правила работы с такими материалами имеют свои особенности. К коллоидам относятся множество важных природных технических продуктов — каучук, клетчатка, крахмал и др. Мыла тоже образуют коллоидные системы, и их моющее действие — результат физико-химического процесса. Из самых разнообразных коллоидов состоит и почва. Синтетические каучуки, пластмассы, органическое стекло (плексиглас), капрон и нейлон, эпоксидные смолы тоже относятся к коллоидам. К категории коллоидных систем принадлежат многие минералы, руды и самоцветы. Поэтому в данной главе рассматриваются общие положения о коллоидных системах и применение их в строительстве.

Таблица 2.2

**Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию**

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Твердая	газообразная	Аэрозоль. Табачный дым, цементная пыль
	жидкая	Суспензии: молоко, коллоидные растворы металлов
	твердая	Гель. Металлические сплавы, искусственные драгоценные камни, цветные стекла
Жидкая	газообразная	Аэрозоль: туман, облака
	жидкая	Эмульсии: масла и нефть в воде, сливочное масло
	твердая	Гель. Почва, природные минералы с жидкими включениями: жемчуг



Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Газообразная	газообразная	гомогенные системы
	жидкая	Пена. Пивная, противопожарная и т.д.
	твердая	Гель. Твердые пены: пенопласт, пемза, активированный уголь; ряд ионообменных смол, мелкопористая резина

Изучение характера взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды показало, что коллоидные системы делятся на лиофильные — «любящие» растворитель и лиофобные — в которых фаза и среда не взаимодействуют между собой. Если дисперсионной средой служит вода, то различают гидрофильные коллоиды и гидрофобные.

## 2.2. Получение и очистка коллоидов

То или иное вещество может перейти в коллоидное состояние при определенных условиях:

- 1) размеры частиц вещества доводят до коллоидных размеров;
- 2) коллоидные частицы (дисперсная фаза) должны обладать малой растворимостью в дисперсионной среде;
- 3) для предотвращения образования осадка (укрупнение частиц дисперсной фазы) получение коллоидного раствора (золя) ведут в присутствии стабилизаторов (как правило, электролитов).

Методы получения коллоидных частиц делятся на конденсационные (ассоциации частиц) и дисперсионные (раздробления частиц).

**Конденсационные** методы подразделяют на физические и химические.

*Физическая конденсация* может осуществляться либо при резком охлаждении паров фазы и среды, либо при смене растворителя. Например, мастика хорошо растворима в спирте и почти не растворима в воде. При добавлении раствора мастики в спирте к воде образуется коллоидная система.

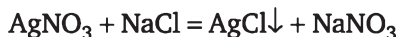
*Химическая конденсация* основана на проведении различных химических реакций:

— *окислительно-восстановительных* — например, восстановление золота формальдегидом с образованием красного коллоидного раствора

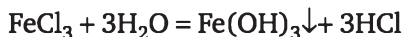


Такие золи золота детально исследовал английский химико-физик Майкл Фарадей (1791–1867);

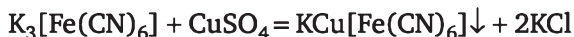
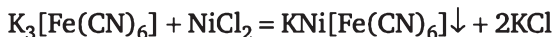
— ионного обмена:



— гидролиза:



— реакции комплексообразования:



**Дисперсионные методы:** механическое дробление в дисперсионной среде; электрическое распыление с анода (получают сусальное золото и т.п.); ультразвуковое дробление — получают коллоиды гипса, красителей, металлов и других веществ.

### Очистка коллоидных растворов

В 1860 г. английский химик Томас Грэм обнаружил, что такие вещества, как клей, желатин, крахмал, очень медленно диффундируют (перемещаются) в водном растворе. Более того, оказалось, что если водный раствор смеси такого клееподобного вещества и, например, сахара поместить в мешок из пергаменты (полупроницаемого материала), а потом опустить в холодную воду, то через некоторое время сахар полностью проникнет через стенки мешка и уйдет с водой, а клей останется.

Вещества, малоподвижные в воде и не проникающие через полупроницаемые пленки, Грэм назвал коллоидами (от греч. «колла» — «клей»).

На методе Грэма основана очистка коллоидных систем. Применяются полупроницаемые перегородки: целлофан, пергамент и др., через которые свободно проходят ионы и молекулы низкомолекулярных веществ и не проходят коллоидные частицы.

---

Метод очистки коллоидных растворов (золей) от примесей, способных проникать через полупроницаемую мембрану (ППМ), называется **диализом**.

---

Для очистки золей от примесей электролитов применяют электродиализ.

## 2.3. Оптические и электрокинетические свойства коллоидных систем

К оптическим свойствам коллоидов относятся: *опалесценция, эффект Тиндаля и окраска*. Эти свойства обусловлены явлениями рассеяния и поглощения света коллоидными частицами. Рассеяние пада-

ющего на золь света — это изменение направления распространения прошедшего через вещество излучения.

*Опалесценция* — процесс рассеяния света мельчайшими частицами — наблюдается только в отраженном свете (сбоку или на темном фоне) и выражается в появлении мутноватости золя, изменении окраски по сравнению с окраской в проходящем свете.

*Эффект Тиндаля* (конус Тиндаля) — это появление светящегося конуса в золе при освещении лучом света, падающего на жидкость под углом  $90^\circ$ . Например, если взять растворы хлорида натрия и гидрозоль яичного белка, то визуально трудно их различить. Но если поместить стаканы в луч света, то в стакане с золем увидим световую дорожку (конус), а в стакане с хлоридом натрия — нет. Появление светящегося конуса объясняется рассеянием света коллоидными частицами размером  $0,1\text{--}0,001\text{ мкм}$ .

*Окраска коллоидных растворов обусловлена избирательным поглощением (абсорбцией) падающего света коллоидными частицами* в различных областях видимой части спектра. В сочетании с дифракционным рассеянием прошедшего через золь света появляется та или иная окраска.

Например, «пирозоли» — расплавы, содержащие распределенные в них частицы «коллоидных» размеров, при охлаждении кристаллизуются или застывают без образования кристаллов, образуя «стекла». Полученные твердые золи — это цветные стекла (например, рубиновые), эмали, наконец, многие из драгоценных и полудрагоценных камней.

---

Ломоносов в своей лаборатории получал коллоиды для витражей царского дворца.

---

Окраска драгоценных и полудрагоценных камней, страз также обусловлена образованием твердых коллоидных растворов. Зеленая окраска может быть обусловлена присутствием железа в степени окисления +6, хрома или меди, голубая окраска — примесями кобальта, темно-дымчатая — алюминия.

Для получения ярко-рубинового стекла для витражей, фар автомобилей на 1000 кг стекла добавляют 100 г коллоидного золота, имеющего красный цвет.

Электрокинетические свойства обусловлены наличием зарядов на поверхности коллоидных частиц, что вызывает их перемещение в электрическом поле к противоположно заряженным электродам — явления электрофореза и электроосмоса.

---

Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду называют **электрофорезом**.

Явление переноса жидкости (дисперсионной среды) через пористые диафрагмы и узкие капилляры в электрическом поле называют **электроосмосом**.

---

Впервые эти явления были открыты профессором Московского университета Ф. Ф. Рейссом (1807 г.): в кусок сырой глины он вставил два цилиндра без дна, насыпал песок, налил одинаковое количество воды и подключил электроды. Через некоторое время в цилиндр, подключенный к аноду (+), стали переходить частички глины, образовалась суспензия (муть), следовательно, частицы глины (дисперсная фаза) отрицательно заряжены, одновременно с этим в цилиндре, подключенном к катоду (–), поднялся уровень воды, что свидетельствовало о наличии в воде положительно заряженных частиц.

Продолжая исследования, Рейсс взял изогнутую стеклянную трубку, насыпал в нее кварцевого песка (пористая диафрагма), налил воды и поместил электроды. После пропускания тока уровень воды в анодной области (+) понизился, а в катодной (–) — повысился.

Эти явления нашли широкое применение в строительстве, например, для понижения уровня грунтовых вод при строительстве зданий и сооружений: частицы коллоидно-дисперсных грунтов заряжены, как правило, отрицательно, поэтому при погружении анода в грунт, а катода — в специальную скважину, последняя будет наполняться водой (дисперсионной средой), которую можно откачивать.

При изучении электрокинетических свойств зольей было установлено, что все коллоиды могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные, при этом они могут менять свой заряд. Но откуда появляется заряд, если коллоиды образуются нейтральными молекулами? Объяснение этому явлению дано в теории образования двойного электрического слоя на границе раздела фаз коллоидной частицы и дисперсионной среды.

### **Двойной электрический слой**

Впервые представление о двойном электрическом слое возникло в 1879 г. в работах немецкого физика Г. Гельмгольца. Двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, одна обкладка которого находится в твердой фазе, другая — в растворе. На поверхности коллоидных частиц адсорбируется преимущественно один из ионов, который сообщает поверхности заряд, а ионы с другим зарядом (противоионы) располагаются ближе к ионам, адсорбированным на поверхности.

Развивая эту теорию, швейцарский химик Ф. Гуи (1910 г.) предположил, что противоионы образуют диффузную атмосферу, и их концентрация убывает с увеличением расстояния от частицы.

Согласно теории Э. Штерна (1924 г.), часть противоионов находится на молекулярном расстоянии от поверхности ядра, образуя гельмгольцевский плоский конденсатор, а другая часть ионов образует диффузный двойной слой по Гуи (рис. 2.1).

Русские ученые Фрумкин и Дерягин усовершенствовали эту теорию, введя понятие «плоскость скольжения»: непосредственно около коллоидной частицы находится слой противоионов (адсорбционный слой), которые перемещаются вместе с коллоидной частицей, сообщая ей заряд (термодинамический потенциал).

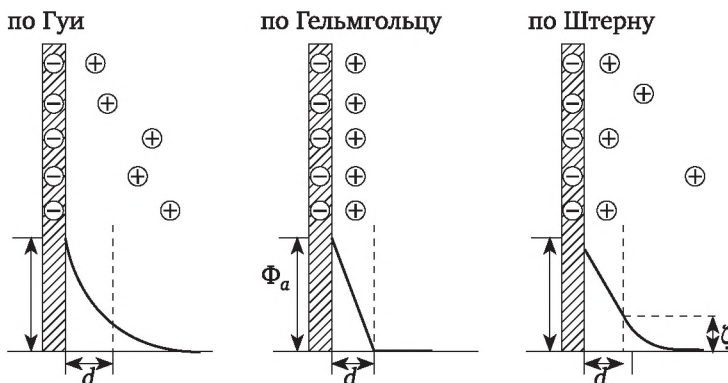


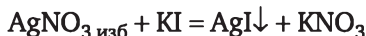
Рис. 2.1. Строение двойного электрического слоя по Гельмгольцу, Гуи и Штерну

Остальная часть противоионов представляет диффузный слой (подвижный), причем с увеличением расстояния от частицы их концентрация убывает. Разность потенциалов между подвижной диффузной и неподвижной адсорбционной частью двойного электрического слоя называют электрокинетическим потенциалом  $\zeta$  — дзета-потенциалом.

## 2.4. Мицеллярная теория строения коллоидной частицы

На основании теории двойного электрического слоя ученые предложили мицеллярное строение коллоидных частиц. Коллоидная мицелла имеет более сложное строение, чем обычные молекулы. В ней различают две основные части: внутреннюю (нейтральную) — **ядро**, состоящее из молекул, и внешнюю часть — ионогенную, состоящую из двух слоев (адсорбционного и диффузного).

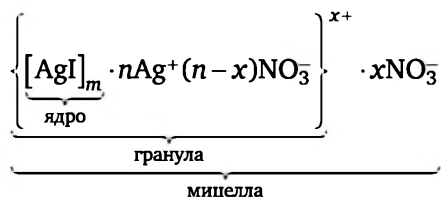
Например, получим золь иодида серебра в избытке нитрата серебра:



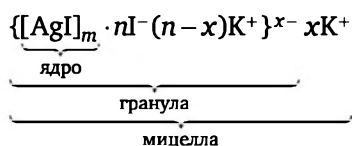
Мицелла иодида серебра состоит из следующих частей:

- 1) **ядро** — микрокристаллы иодида серебра;
- 2) в избытке — нитрат серебра, поэтому в растворе избыток положительных ионов серебра, которые входят в состав молекул  $\text{AgI}$  и поэтому адсорбируются на ядре;
- 3) часть отрицательных нитрат-ионов притягивается к адсорбированным ионам серебра, образуя адсорбционный слой противоионов;
- 4) в результате этих процессов образовалась коллоидная частица — **гранула**, которая имеет положительный заряд и может перемещаться как единое целое;
- 5) оставшиеся нитрат-анионы достраивают диффузный слой противоионов — образуется мицелла (рис. 2.2).

Записывают строение мицеллы следующим образом:



На поверхности ядра адсорбируются ионы, одноименные с ионами, входящими в состав ядра, и находящиеся в избытке — они являются стабилизаторами, дальнейший рост ядра прекращается. Такие ионы получили название *потенциалопределяющих* ионов. Например, если золь иодида серебра получают в избытке иодида калия, то потенциалопределяющими ионами будут иодид-анионы, а противоионами — катионы калия.



Коллоидная частица в данной мицелле будет заряжена отрицательно, а противоионы калия — положительно (рис. 2.2).

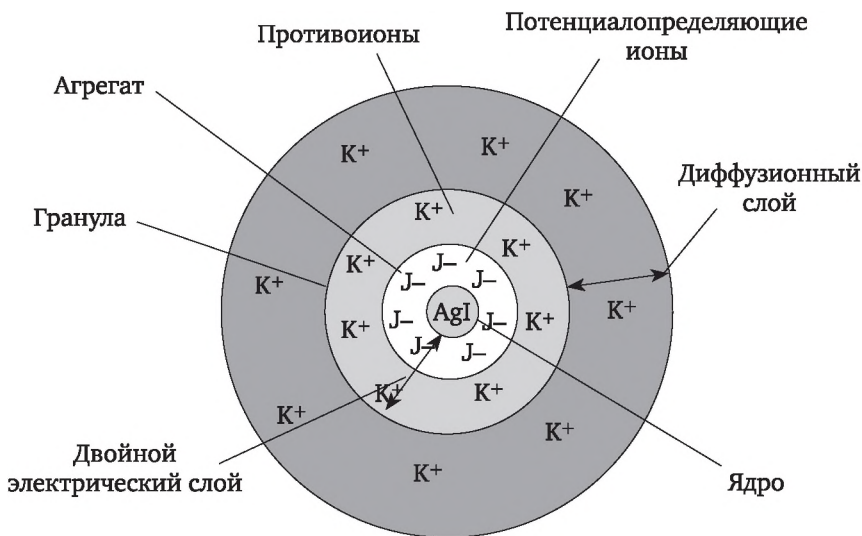


Рис. 2.2. Строение мицеллы иодида серебра в избытке иодида калия.

## 2.5. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем

Между коллоидными частицами действуют силы притяжения и отталкивания. Устойчивость коллоидных систем определяется равно-



весием этих сил и стремлением выровнять концентрацию во всех точках.

Песков Н. П. в 1922 г. выделил два вида устойчивости золей: агрегативную и кинетическую.

Под *кинетической устойчивостью* понимается свойство частиц дисперсной фазы удерживаться, не оседая, во взвешенном состоянии. Кинетическая устойчивость обусловлена влиянием броуновского движения.

*Агрегативная устойчивость* — это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и сохранять определенную степень дисперсности этой фазы в целом.

Устойчивость коллоидных систем связана с процессами сольватации (гидратации) — процессами взаимодействия коллоидных частиц с дисперсионной средой. Ядро мицеллы нерастворимо в данной среде, а поэтому не сольватировано, однако адсорбированные ионы и противоионы двойного электрического слоя сольватированы, и вокруг ядра создается сольватная оболочка. Чем толще диффузный слой за счет сольватной (гидратной) оболочки, тем устойчивее коллоидная система. Если диффузный слой слабо сольватирован, то при столкновении частицы коллоидов слипаются.

Процесс оседания частиц под действием силы тяжести называется *седиментацией*. Например, если глину мелко измолоть и диспергировать в воде, то через некоторое время частички глины будут оседать на дно из коллоидного раствора. Скорость оседания зависит от размера частиц, вязкости дисперсионной среды и плотности диспергированных частиц.

## 2.6. Коагуляция коллоидных систем и пептизация

---

**Коагуляция** — процесс слипания коллоидных частиц лиофобных коллоидов с образованием более крупных агрегатов и последующей потерей кинетической устойчивости (выпадение в осадок).

---

В коагуляции различают две стадии: *скрытая коагуляция* — потеря агрегативной устойчивости, изменения в золе невооруженным глазом не видны, но обнаруживаются инструментальными методами по резкому увеличению интенсивности светорассеяния, и *явная* — заметны изменения визуально: помутнение, изменение окраски, выпадение осадка.

Коагуляция может быть вызвана:

- 1) прибавлением электролитов;
- 2) изменением температуры;
- 3) механическим воздействием;
- 4) высокочастотными колебаниями;



5) ультрацентрифугированием.

Наиболее важным фактором является действие электролитов. Рассмотрим свойства и характеристики этого процесса.

1. Любой электролит может быть коагулянтom.

2. Минимальная концентрация электролита, которая вызывает коагуляцию, называется порогом коагуляции (символ  $\gamma$ , ед.измерения моль/дм<sup>3</sup>).

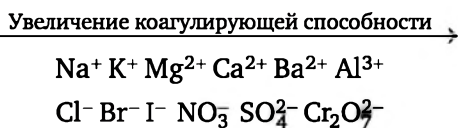
Порог коагуляции визуалью определяют по изменению цвета раствора и появлению мути. Экспериментально его рассчитывают по формуле (2.1):

$$\gamma = \frac{C_0}{(1+n)m}, \quad (2.1)$$

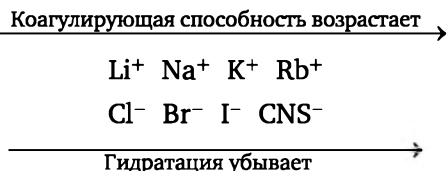
где  $C_0$  — исходная концентрация электролита, моль/дм<sup>3</sup>;  $n$  — максимальное разбавление электролита, при котором наблюдается коагуляция;  $m$  — коэффициент, учитывающий разбавление коагулирующего электролита золев (при соотношении 1:1 он равен 2).

3. Коагулянтom является ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы (заряду гранилы).

4. Коагулирующая способность иона-коагулянта повышается с увеличением заряда (правило Шульце-Гарди):



5. При одинаковых зарядах ионов-коагулянтов коагулирующая активность возрастает с уменьшением способности ионов к сольватации (гидратации) — лиотропные ряды Гофмейстера:



6. Процессы коагуляции начинаются, когда значение дзета-потенциала снижается до критического 0,03 В (рис. 2.3).

При небольших концентрациях электролита-коагулятора его концентрация недостаточна для коагуляции золя, дзета-потенциал выше критического значения (рис. 2.3). Дальнейшее добавление электролита приводит к коагуляции золя. Указанный интервал концентраций отвечает значениям потенциала от критического значения одного знака до другого знака. При последующем добавлении многозарядных ионов

начинается перезарядка коллоидных частиц и золь становится опять устойчивым.

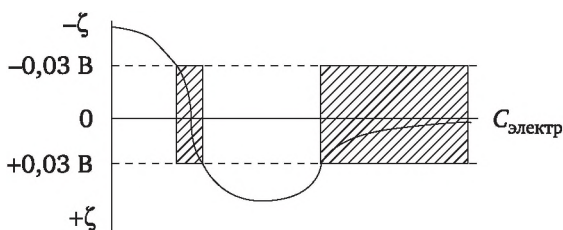


Рис. 2.3. Изменение  $\zeta$ -потенциала при увеличении концентрации электролита

▨ — зоны устойчивости

В момент, когда концентрация коагулянта становится достаточной для коагуляции, вязкость увеличивается и золь превращается в гель.

Гель — состояние системы, в котором частицы связаны между собой. При этом образуется пространственная сетка, ячейки которой заполнены жидкостью. Гели — связнодисперсные системы, обладающие пространственной структурой.

**Старение** — самопроизвольный процесс укрупнения частиц в лиофобных коллоидных системах (автокоагуляция). Старение происходит под влиянием химических и физических процессов, протекающих во времени. Процессу коагуляции препятствуют электрический заряд коллоидных частиц, сольватация их поверхности или адсорбция на ней молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), например белков (коллоидная защита).

Продукт коагуляции лиофобных золь (осадок, или гель) может быть переведен в диспергированное состояние (исходное) действием внешних факторов: добавлением электролитов, ПАВ, изменением температуры и др. Этот процесс противоположен коагуляции и получил название пептизации.

**Пептизация** — процесс расщепления укрупненных частиц на исходные с образованием золя. Вещества, вызывающие переход геля в золь, называются *пептизаторами*. Обычно пептизаторами являются электролиты — один из ионов электролита (ион-пептизатор). Иногда пептизаторами являются растворители, растворы ПАВ, высокомолекулярных веществ (ВМС).

Для пептизации осадка достаточно, чтобы 10—20% площади пептизируемого осадка было покрыто пептизатором.

**Защитное действие пептизаторов.** Пептизаторы могут применяться для повышения устойчивости золь, предупреждения старения. Для примера рассмотрим коллоид золота. Если к красному коллоидному раствору золота добавить электролит NaCl, то ионы натрия приблизятся к ионам, адсорбированным на ядре коллоидного золота, заряд гранулы снизится, начнется скрытая коагуляция, а затем явная — выпадение осадка.

дение осадка. Система постепенно начнет приобретать синее окрашивание.

При добавлении желатина (пептизатор) к золю золота он образует защитную пленку вокруг коллоидных частиц золота, кроме того, поверхность желатина адсорбирует молекулы воды, обеспечивая частицам дополнительную защиту. В этом случае после добавления электролита NaCl заряд частиц золя золота нейтрализуется недостаточно и они не осаждаются. Цвет коллоида остается красным.

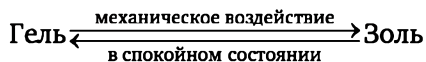
Ребиндер с сотрудниками изучал пептизирующее действие органических поверхностно-активных веществ на минералы, входящие в состав цементов. Адсорбируясь из раствора на поверхности зерен цемента, молекулы поверхностно-активных веществ проникают в микрощели поверхности. При этом образуются адсорбционные слои, проявляющие свое расклинивающее действие, это приводит в конечном итоге к разрыву минералов на частицы коллоидных размеров.

Защитное действие пептизаторов широко применяют в различных областях: пищевой промышленности, фармацевтической, производстве косметических товаров, пестицидов для защиты растений от болезней и вредителей. Например, берется глина, диспергируется в воде, стабилизируется пептизатором (жирная кислота или ПАВ), и полученный коллоид продается в качестве инсектофунгицида. Ранней весной деревья и кустарники обрабатываются этим коллоидом и все личинки, паразиты и грибки гибнут от недостатка кислорода.

**Синерезис гелей** — это самопроизвольный процесс старения, сопровождающийся разделением геля на две фазы — дисперсную и дисперсионную. Объем геля уменьшается, а выделяющаяся жидкость (дисперсионная среда) является очень разбавленным раствором дисперсной фазы. При этом оставшийся гель продолжает сохранять форму сосуда, в котором находился до синерезиса. Примеры синерезиса: черствение хлеба, отделение жидкой фазы в желе и мармеладе, отделение простокваши на сыворотку и творог. При синерезисе увеличивается число контактов частиц дисперсной фазы, что приводит к упрочнению геля с одновременным повышением его эластичности и упругости. У гелей высокомолекулярных соединений (студни ВМС) процесс синерезиса обратим. Иногда достаточно нагревания, чтобы вернуть гель, претерпевший синерезис, в исходное состояние (нагревание черствого хлеба, каши, пюре и т.п.).

Вредное действие оказывает синерезис в производстве многих строительных материалов. Он снижает долговечность зданий и сооружений, ускоряет процессы коррозии бетона, способствует старению полимерных материалов.

**Тиксотропия** — это процесс изотермического обратимого перехода золь — гель. Иногда структуру геля можно разрушить встряхиванием (например, различные краски).



Изотермически обратимый процесс восстановления механически разрушенной структуры, т.е. переход геля в золь при механическом воздействии и обратный переход золя в гель при спокойном состоянии называется — тиксотропией. Явление тиксотропии встречается в природе: например, тиксотропная почва под влиянием производимого механического воздействия становится текучей. Такие грунты называются плывунами, они затрудняют строительные работы.

Явление тиксотропии может быть использовано в строительном деле для создания временных опор, перегородок, для частичного возвращения полужатвердевшему цементу вяжущих свойств, что достигается встряхиванием или перемешиванием его до разжижения. Обычно после прекращения перемешивания коллоидный раствор повторно формирует коагуляционную структуру.

## 2.7. Грубодисперсные системы

К грубодисперсным системам относят системы, в которых размер частиц дисперсной фазы больше  $5 \cdot 10^{-7}$  м (см. табл. 2.1). В зависимости от агрегатного состояния частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды различают следующие виды этих систем: эмульсии, суспензии и аэрозоли.

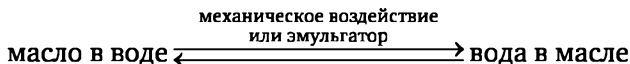
**Эмульсии** — системы, состоящие из двух жидких фаз, одна из которых диспергирована в виде капелек в другой. Жидкость, раздробленная на капельки, — дисперсная фаза, другая жидкость, заполняющая объем между капельками, — дисперсионная среда. В строительстве широко применяют битумные эмульсии для асфальтирования, краски эмульсионные и др.

Получают эмульсии механическим диспергированием на коллоидных и ультразвуковых мельницах. Главное условие получения эмульсии — *критерий устойчивости* — вещества, образующие эмульсию, не должны растворяться друг в друге.

Эмульсии относятся к неустойчивым во времени системам, для них характерно явление *коалесценции* — *самопроизвольное слияние капелек дисперсной фазы с последующим расслоением жидкостей*. Для повышения устойчивости эмульсий применяют стабилизаторы — **эмульгаторы**. В качестве эмульгаторов часто используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Например, эмульсию масла в воде можно стабилизировать ПАВ: гидрофобная (неполярная) часть молекулы ПАВ сорбируется на капле масла, а гидрофильная (полярная) находится в воде, что препятствует слиянию капель дисперсной фазы (коалесценции). На этом явлении основано удаление жира моющими средствами с различных поверхностей.

Специфическим свойством эмульсий является взаимное превращение их, называемое обращением фаз.

Например, при взбивании сливок образуется два вида эмульсий: масло в воде и вода в масле.



Для стабилизации взбитых сливок используют ПАВ — глицерин и жирные кислоты.

**Суспензии (взвеси)** — дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твердое вещество, а дисперсионная среда — жидкость. К ним относятся глинистые, цементные и известковые композиции, масляные краски. Получают диспергированием нерастворимых твердых веществ в жидкой дисперсионной среде.

Высококонцентрированные суспензии (пасты) имеют свойства структурированных систем и характеризуются высокой вязкостью.

Суспензии кинетически неустойчивы, поэтому в них легко образуются осадки. Перечислим критерии устойчивости.

1. Смачиваемость поверхности частиц дисперсной фазы дисперсионной средой, тогда на поверхности частиц образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая слипанию.

2. Наличие стабилизатора — как правило, добавляют поверхностно-активные вещества, которые адсорбируются на частицах дисперсной фазы неполярными группами, а их полярные группы смачиваются водой (гидратируются), что предотвращает слипание частиц.

## 2.8. Коллоиды и процесс твердения вяжущих веществ (теория Байкова)

**Портландцемент** — важнейшее гидравлическое вяжущее вещество. Процесс твердения его состоит из следующих основных этапов.

1. **Период насыщения** — порошок вяжущего (портландцемент) взаимодействует с водой, при этом происходит растворение минералов и образование гидратов до **состояния насыщения**. Основные минералы цемента — силикаты и алюминаты кальция — подвергаются гидролизу, в результате чего повышается щелочность раствора (насыщение гидроокисью кальция). Частицы гидросиликатов и гидроалюминатов кальция находятся в высокодисперсном состоянии — в виде золя.

2. **Период застудневания (коагуляции)** — образование коллоидно-дисперсной структуры, в которой содержатся кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидросиликаты кальция в виде геля.

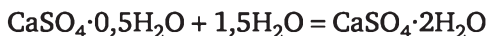
Кристаллы реагируют с водой, при этом температура теста повышается, содержание свободной воды уменьшается, что способствует обволакиванию кристаллов гелем и упрочнению связей между частицами — идет процесс схватывания и твердения вяжущего с образованием **коллоидных фаз из гидросиликатов и гидроксида кальция**. Образующиеся гели имеют структуру, и могут терять дисперсионную среду (воду) без изменения объема и с сохранением пористости.

Со временем гели стареют, изменяют структуру с выделением дисперсионной среды, что сопровождается уплотнением и уменьшением объема (синерезис).

**3. Период твердения** — твердение и перекристаллизация гелеобразных продуктов, **коагуляция коллоидных частиц** с образованием кристаллических сростков — **цементного камня**.

Твердение гипса по Байкову происходит за три этапа.

**1. Гидратация.** При смешении гипса с водой он гидратируется и образует его насыщенный раствор



**2. Коллоидирование.** Образуется коллоид  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в виде геля, что сопровождается схватыванием массы.

**3. Коагуляция и кристаллизация.** Коллоидные частички  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  коагулируют, кристаллизуются с образованием более крупных кристаллов, что сопровождается твердением системы:

— **замедлители** схватывания — столярный клей, сульфит-спиритовая барда;

— **ускорители** схватывания — молотый природный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или поваренная соль  $\text{NaCl}$ .

## Лабораторная работа

В ходе выполнений заданий студент самостоятельно осуществляет химические опыты, записывает признаки и уравнения реакций, на основании проведенных исследований делает выводы о свойствах коллоидных систем и способах их получения.

### Опыт № 1. Получение и стабилизация суспензии мела в воде

**Реактивы и оборудование.**  $\text{CaCO}_3$  (мел), 0,5%-ный раствор желатина, дистиллированная вода, пробирки.

**Выполнение работы.** Налейте в две пробирки дистиллированной воды до половины объема, в одну из них добавьте 1 мл 0,5%-ного раствора желатина. Затем внесите в обе пробирки по 1 микрошпателью растертого в порошок мела и сильно взболтайте.

**Задание.** Запишите свои наблюдения.

1) Одинакова ли скорость оседания дисперсных частиц мела в обеих пробирках?

2) Какую роль играет желатин?

3) Что является в данной системе дисперсной фазой и дисперсионной средой?

4) Составьте схему строения мицеллы мела, полученной в избытке карбонат-ионов, стабилизированной желатином.



## Опыт № 2. Получение золя гидроксида железа(III) при гидролизе соли железа

**Реактивы и оборудование.** Дистиллированная вода; 1 н раствор  $\text{FeCl}_3$ ; электроплитка.

**Выполнение работы.** В стакан вместимостью 50 мл налейте 20 мл дистиллированной воды. Нагрейте воду до кипения на электроплитке. Уберите нагретый стакан с электроплитки и, перемешивая стеклянной палочкой воду, внесите 30 капель раствора хлорида железа(III). Полученный раствор снова нагрейте и кипятите в течение 1—2 мин. Сохраните его для следующего опыта.

**Задание.** Сделайте запись данных опыта.

- 1) Отметьте цвет образовавшегося золя гидроксида железа.
- 2) Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции гидролиза хлорида железа(III), протекающей в данных условиях до образования гидроксида железа(III).
- 3) Напишите структурную формулу мицеллы гидроксида железа(III), учитывая, что процесс гидролиза обратим и часть хлорида железа остается в растворе.

## Опыт № 3. Коагуляция золя гидроксида железа (III) электролитами

**Реактивы и оборудование.** Гидрозоль железа(III) из предыдущего опыта; 0,1 н раствор  $\text{NaCl}$ ; 0,1 н раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,1 н раствор  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; бюретка.

**Выполнение работы.** Налейте в 3 стаканчика по 10 мл полученного в предыдущем опыте раствора гидрозоль железа(III). По каплям прибавляйте из бюреток 0,1 н. растворы: в первую пробирку —  $\text{NaCl}$ , во вторую —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в третью —  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  до момента появления изменений в растворе. Сколько миллилитров каждого из электролитов ушло до изменения вида раствора (появление мути или осадка)?

**Задание.** Сделайте запись данных опыта.

1. Заполните таблицу, указав объем электролита, необходимый для коагуляции золя гидроксида железа.

Электролит	Объем электролита, мл	Объем гидрозоль железа (III)	Эффективность коагулянта
$\text{NaCl}$			
$\text{Na}_2\text{SO}_4$			
$\text{Na}_3\text{PO}_4$			

2. Как влияет заряд иона-коагулянта на скорость коагуляции?

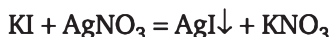
3. Что называется порогом коагуляции и как он связан с зарядом иона-коагулянта?



## Типовые расчеты

Напишите структурную формулу мицеллы золя иодида серебра, полученного при добавлении к 100 мл 0,01 н раствора KI 100 мл 0,005 н раствора AgNO<sub>3</sub>. Определите заряд частиц данного золя. Какой из нижеперечисленных электролитов-коагуляторов — CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> — самый эффективный для вышеприведенного золя и почему?

*Решение.* 1) напомним уравнение реакции получения иодида серебра



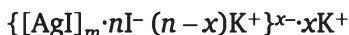
2) вещества реагируют в эквивалентных количествах, найдем, какое из них находится в избытке:

$$\nu(\text{KI}) = C(\text{KI}) \cdot V(\text{KI}) = 100 \cdot 0,01 = 1 \text{ моль/л};$$

$$\nu(\text{AgNO}_3) = C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 100 \cdot 0,005 = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Иодид калия в избытке, поэтому будет являться стабилизатором коллоидной системы иодида серебра;

3) запишем схему строения мицеллы:



4) заряд гранулы мицеллы — отрицательный, поэтому наиболее эффективными коагулянтами из CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> будет AlCl<sub>3</sub>, так как заряд алюминия (+3) наибольший.

## Задания для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Какие отличительные особенности характеризуют коллоидное состояние системы?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида железа(III), стабилизированного хлоридом железа(III). Какой заряд имеют коллоидные частицы (гранулы) данного золя?

3. Дайте определение процесса коагуляции. Каким зарядом должны обладать ионы, вызывающие коагуляцию вышеприведенного золя Fe(OH)<sub>3</sub>, и почему?

### Вариант 2

1. В каких пределах находится размер частиц дисперсной фазы коллоидных систем?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида железа(III), стабилизированного гидроксидом натрия. Какой заряд имеют коллоидные частицы данного золя?

3. Какими двумя основными факторами обеспечивается коагуляция коллоидных систем?

### Вариант 3

1. Какими методами получают коллоидные системы?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, стабилизированного нитратом алюминия. Какой заряд имеют коллоидные частицы этого золя?

3. Что такое порог коагуляции (П) и как его величина зависит от заряда ионов-коагулянтов?

#### Вариант 4

1. Каковы основные условия существования коллоидных систем и как они обеспечиваются при получении коллоидов методом химической конденсации?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя иодида серебра, стабилизированного иодидом калия. Какой заряд имеют коллоидные частицы этого золя?

3. Какой из нижеперечисленных электролитов-коагуляторов —  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  — самый эффективный для вышеприведенного золя и почему?

#### Вариант 5

1. Перечислите признаки, по которым производится классификация дисперсных систем.

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя иодида серебра, полученного при добавлении к 20 мл 0,01 н. раствора  $\text{KI}$  100 мл 0,005 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Определите заряд частиц данного золя.

3. Какие молекулярно-кинетические свойства характерны для коллоидных систем?

#### Вариант 6

1. Какие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ)? Какими свойствами они обладают?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя сульфида меди, учитывая, что стабилизатором является гидросульфид натрия. Какой заряд имеют частицы данного золя?

3. Что такое агрегативная устойчивость коллоидов? Какой процесс является проявлением агрегативной неустойчивости коллоидов?

#### Вариант 7

1. Какой процесс называется седиментацией и от чего зависит ее скорость?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, стабилизированного сульфатом алюминия? Какой заряд имеют частицы данного золя?

3. Какие коллоидные системы называются лиофильными? Что служит критерием лиофильности коллоидных систем? Приведите примеры таких систем.

#### Вариант 8

1. При каких условиях возникает взаимная коагуляция коллоидов? Приведите примеры.

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида хрома(III), стабилизированного хлоридом хрома(III). Какой заряд имеют коллоидные частицы данного золя?

3. Какие дисперсные системы называются гелями?

#### Вариант 9

1. В чем сущность конденсационного метода получения коллоидных систем? Каково необходимое условие формирования коллоидных систем данным методом?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя иодида серебра, полученного при добавлении к раствору  $\text{AgNO}_3$  избытка раствора  $\text{NaI}$  той же концентрации. Определите заряд частиц данного золя.

3. Что такое пептизация?

### Вариант 10

1. Что такое дисперсность, какая величина ее характеризует?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя сульфата бария, стабилизированного хлоридом бария, указав заряд коллоидных частиц данного золя.

3. Какие явления в коллоидных системах называются электрокинетическими? Перечислите их и укажите сущность.

### Вариант 11

1. Какая устойчивость называется агрегативной? Характерен ли этот вид устойчивости для коллоидных систем?

2. Приведите структурную формулу мицеллы золя сульфата бария, стабилизированного сульфатом натрия. Определите заряд коллоидных частиц и укажите, какой из нижеприведенных электролитов —  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  — обладает наибольшей коагулирующей способностью.

3. Какие системы называются полидисперсными и монодисперсными?

### Вариант 12

1. Укажите основные отличия истинных растворов и коллоидных систем. Перечислите способы химического получения коллоидных систем, приведите примеры химических реакций.

2. Приведите структурную формулу мицеллы золя гидроксида магния, стабилизированного гидроксидом калия. Какой заряд имеют частицы данного золя?

3. Дайте определение явлению электроосмоса.

### Вариант 13

1. Каковы отличительные особенности осмотического давления в коллоидных системах, и чем они объясняются?

2. Приведите структурную формулу мицеллы золя гидроксида магния, стабилизированного хлоридом магния, указав заряд коллоидных частиц данного золя.

3. Дайте определение явлению электрофореза.

### Вариант 14

1. В чем заключается процесс пептизации, каким образом он осуществляется?

2. Приведите структурную формулу мицеллы золя хлорида серебра, стабилизированного нитратом серебра, указав заряд коллоидных частиц данного золя.

3. Дайте определение потенциалу седиментации. Кем было обнаружено это электрокинетическое явление?

### Вариант 15

1. Какие дисперсные системы называют эмульсиями? Какие вещества используются в качестве эмульгаторов?

2. Приведите структурную формулу мицеллы золя сульфида кадмия, стабилизированного сульфидом калия, указав заряд коллоидной частицы.

3. В какой области двойного электрического слоя мицелл возникает электрокинетический потенциал? При каком значении  $\xi$ -потенциала наступает коагуляция?

## Тесты

1. Коллоидными системами называют:
  - 1) гетерогенные;
  - 2) гомогенные;
  - 3) ультрамикрогетерогенные;
  - 4) ультрамикрогомогенные.
2. Ядра коллоидных частиц имеют размеры в пределах ... см:
  - 1)  $10^{-3} \div 10^{-5}$ ;
  - 2)  $10^{-5} \div 10^{-7}$ ;
  - 3)  $10^{-6} \div 10^{-8}$ ;
  - 4)  $10^{-4} \div 10^{-6}$ .
3. Особенности коллоидного состояния системы являются:
  - 1) гетерогенность;
  - 2) агрегативная неустойчивость;
  - 3) высокая степень дисперсности;
  - 4) гомогенность.
4. Частица в мицелле коллоидной системы сульфата бария будет отрицательной при стабилизаторах:
  - 1) сульфат натрия;
  - 2) сульфат калия;
  - 3) хлорид бария;
  - 4) нитрат бария.
5. Коллоидная система  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , имеющая структуру мицеллы  $\{[\text{H}_2\text{SiO}_3]_m n\text{SiO}_3^{2-} \cdot (2n - x)\text{K}^+ \} \cdot x\text{K}^+$ , получена в избытке:
  - 1)  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ;
  - 2)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ;
  - 3)  $\text{KOH}$ ;
  - 4)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .
6. Процесс агрегирования коллоидных частиц с выделением их в виде осадка называется:
  - 1) пептизацией;
  - 2) синеризосом;
  - 3) тиксотропией;
  - 4) коагуляцией.
7. Пептизацией называется процесс ... растворения осадка (коагулята):
  - 1) полного;
  - 2) частичного;
  - 3) коллоидного;
  - 4) механического.
8. Коагулирующая способность электролитов по отношению к положительным коллоидным частицам  $\text{AgI}$  возрастает в следующем порядке
  - 1)  $\text{HNO}_3$ ;
  - 2)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ;
  - 3)  $\text{CuSO}_4$ .
9. Стабилизаторами коллоидных систем являются
  - 1) поверхностно-активные вещества;
  - 2) лиофобные системы;
  - 3) электролиты;
  - 4) вода.
10. Коллоидная система  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с положительными частицами (гранулами) быстрее коагулируют в электролите:

- 1)  $K_2SO_4$ ;
  - 2)  $Na_3PO_4$ ;
  - 3)  $NaOH$ ;
  - 4)  $Ca(NO_3)_2$ .
11. В водной дисперсной среде можно приготовить коллоидную систему:
- 1)  $NaI$ ;
  - 2)  $AgNO_3$ ;
  - 3)  $AgI$ ;
  - 4)  $Na_2SO_4$ .
12. Для получения отрицательной частицы (гранулы)  $AgI$  следует взять стабилизатором:
- 1)  $KI$ ;
  - 2)  $NaI$ ;
  - 3)  $AgNO_3$ ;
  - 4)  $Na_2SO_4$ .
13. Порядок расположения электролитов-коагуляторов по отношению к  $As_2S_3$  с отрицательной частицей (гранулой) по возрастанию коагулирующей способности:
- 1)  $KCl$ ;
  - 2)  $FeCl_3$ ;
  - 3)  $Ca(NO_3)_2$ .
14. Процесс укрупнения частиц дисперсной фазы называют:
- 1) пептизацией;
  - 2) синерезисом;
  - 3) тиксотропией;
  - 4) коагуляцией.
15. К молекулярно-кинетическим свойствам коллоидов относятся
- 1) броуновское движение;
  - 2) диффузия;
  - 3) электроосмос;
  - 4) электрофорез.
16. Проявлением агрегатной неустойчивости коллоидов является:
- 1) коагуляция;
  - 2) пептизация;
  - 3) седиментация;
  - 4) тиксотропия.
17. Соответствие между названием коллоидной системы и агрегатным состоянием ее дисперсионной среды:
- |              |                      |
|--------------|----------------------|
| 1) лиозоли;  | 1) жидкость;         |
| 2) солизоли; | 2) твердое вещество; |
| 3) аэрозоли; | 3) газ.              |
18. Порядок расположения дисперсных систем по возрастанию размера их частиц:
- 1) ионные;
  - 2) молекулярные;
  - 3) мицеллярные;
  - 4) микрогетерогенные.
19. Изотермический процесс самопроизвольного восстановления механически разрушенной дисперсной структуры называется:
- 1) тиксотропией;
  - 2) синерезисом;
  - 3) пептизацией;
  - 4) коагуляцией.

20. К поверхностно-активным веществам относятся:

- 1)  $KCl$ ;
- 2)  $C_8H_{15}COOH$ ;
- 3)  $C_8H_{15}OH$ ;
- 4)  $H_3PO_4$ .

21. К конденсационным способам получения коллоидных систем относят:

- 1) физическую конденсацию;
- 2) химическую конденсацию;
- 3) пептизацию;
- 4) коагуляцию.

22. Методы диспергирования включают:

- 1) химическое;
- 2) механическое;
- 3) физическое;
- 4) замену растворителя.

23. Примерами лиофильных коллоидов являются золи:

- 1) хлористого серебра;
- 2) гидроксида железа;
- 3) желатина;
- 4) бентонитовой глины.

24. Примерами лиофобных коллоидов являются золи:

- 1) иодистого серебра;
- 2) сульфида мышьяка;
- 3) желатина;
- 4) бентонитовой глины.

## Глава 3

# ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

**Поверхностные явления** — это процессы на границе раздела соприкасающихся фаз: твердая — жидкая, твердая — газ, жидкая — газ. Характер физико-химических процессов поверхностных явлений определяет производственные процессы и долговечность материалов и конструкций во всех отраслях хозяйственной деятельности, в том числе строительстве.

Изучению механизма поверхностных явлений и их влиянию на свойства различных веществ посвятил свою научную деятельность известный советский физико-химик, академик Петр Александрович Ребиндер (1898—1972). Он открыл явление понижения прочности твердых тел вследствие обратимого физико-химического воздействия на них среды (эффект Ребиндера), разработал способы обработки очень твердых тел, исследовал особенности поверхностно-активных веществ, свойства дисперсных систем, механизм гидратационного твердения минеральных вяжущих стройматериалов. Исследования П. А. Ребиндера нашли применение в различных областях: металлургии, нефтедобывающей отрасли, производстве строительных материалов и их использовании, химической промышленности.

### 3.1. Агрегатные состояния вещества. Когезия

Большинство веществ в зависимости от температуры и давления могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном (г), жидком (ж) или твердом (т). *Агрегатное состояние обусловлено действием сил межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) между однородными молекулами* — это явление носит название «когезия» (силы когезии). Когезионное взаимодействие зависит от расстояния, на котором находятся друг от друга молекулы данного вещества — оно практически отсутствует за пределами  $10^{-9}$  м (нанометр) от центра молекулы, что характерно для газов.

В газообразном состоянии вещество самопроизвольно расширяется, занимая весь предоставленный ему объем, при повышении давления легко изменяет свой объем. Молекулярно-кинетическая теория



газов была заложена еще в работах М. В. Ломоносова (1744–1748 гг.). В XIX—XX вв. она получила развитие в работах европейских и русских ученых (Р. Клаузиус, Д. Максвелл, Л. Больцман, Я. И. Френкель). Упрощенная физическая модель поведения газов рассматривает так называемый идеальный газ и исходит из следующих постулатов.

1. Молекулы газа можно рассматривать как однородные упругие шарики — отдельные материальные точки.

2. Столкновение молекул газа между собой подчиняется законам упругих шаров.

3. Взаимодействие между молекулами газа возможно лишь при их столкновении.

4. Движение молекул в газе хаотично и непрерывно поступательно.

Эти положения объясняют многие свойства газов: стремление занять возможно больший объем, возникновение давления на стенки сосуда, рост давления с повышением температуры и др. Состояние газа характеризуется температурой, давлением и объемом — при нормальных условиях (температура 273,15 К (0°C) и давление  $1,01325 \cdot 10^5$  Па) 1 моль идеального газа или пара занимает объем  $22,41383 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> (22,41 л/моль). При малых давлениях и высоких температурах все типичные газы ведут себя практически одинаково.

В жидком состоянии вещество принимает форму заключающего ее сосуда, но сохраняет постоянным свой объем — в этом состоянии вещества практически несжимаемы. Жидкое состояние является промежуточным положением между твердыми телами и газами.

При низких температурах некоторые свойства жидкостей сходны с газами: они текучи, не имеют определенной формы, *изотропны* — свойства одинаковы по всем направлениям. Однако молекулы жидкости находятся значительно ближе друг к другу, чем в газах (примерно в 3.5 раза), поэтому тепловые движения молекул в жидкости при обычной температуре не выходят за пределы действия когезионных сил (~30 нм). Движение молекул в жидком веществе представляет собой редкие перемещения из одних временных положений равновесия в другие и тепловые колебания в промежутках между ними — этим объясняется текучесть жидкости. В отличие от газов, жидкости обладают объемной упругостью, как и твердые тела, они противодействуют всестороннему сжатию и растяжению. По мере приближения к температуре кипения в жидкости усиливается беспорядок во взаимном расположении частиц. *Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется парообразованием.*

Твердое состояние вещества характеризуется значительными силами межмолекулярного взаимодействия — силы притяжения между молекулами уравниваются силами отталкивания, что обуславливает упорядоченное расположение частиц вещества. Твердые вещества можно получить в аморфном или кристаллическом состояниях. Различия между этими состояниями твердого тела определяются степенью упорядоченности во взаимном расположении атомов или молекул

в них. *Упорядоченность ближнего порядка* проявляется на расстояниях, сравнимых с межатомными ( $10^{-9}$  м), упорядоченность *дальнего порядка* повторяется на неограниченно больших расстояниях. В газах порядок отсутствует, в жидкостях и аморфных телах существует ближний порядок, но отсутствует дальний. *Кристаллические* вещества имеют четкую внутреннюю структуру, обусловленную правильным расположением частиц в строго определенном повторяющемся порядке. *Наименьший объем кристаллической решетки, отражающий химический состав и особенности внутренней структуры кристалла, называют элементарной ячейкой.* Кристаллическим веществам свойственна *анизотропия* — кристалл в различных направлениях обладает неодинаковыми свойствами. Для аморфного состояния характерна *изотропность* — свойства одинаковы по всем направлениям. Аморфные вещества не имеют постоянной температуры плавления — при нагревании они размягчаются, постепенно переходя в жидкотекучее состояние. Многие вещества можно получить как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях. Например, в природе кварц  $\text{SiO}_2$  существует в кристаллической форме (горный хрусталь) и в аморфном состоянии (опал). В аморфной форме вещества обладают большим запасом энергии, поэтому энергетически менее устойчивы — возникает стремление к переходу в кристаллическое состояние, сопровождающееся выделением теплоты. Этот процесс протекает медленно, например, для перехода стекла в кристаллическое состояние требуются десятки лет, стекло при этом мутнеет и может разрушиться без внешнего воздействия — за счет нарастания внутреннего напряжения. Переход из аморфного состояния веществ в кристаллическое наблюдается и при твердении цемента — прочность увеличивается в течение нескольких лет. Для твердых веществ характерно явление *деформации* — изменения размеров и форм под действием внешних сил или физико-химических процессов, протекающих в твердом теле (фазовые превращения, усадка и др.). По способности к деформации их подразделяют на три группы: *упругие, пластичные и хрупкие.*

---

**Упругость** — способность твердого материала восстанавливать прежнюю форму и размер после прекращения действия сил, вызвавших деформацию.

---

*Пластичные* материалы не восстанавливают первоначальную форму и размер после деформации.

Некоторые твердые вещества могут существовать в нескольких кристаллических формах — *модификациях* ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ...) — буквой  $\alpha$  обозначают форму, устойчивую при обычной температуре и более низких;  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... — повышение температур устойчивого состояния модификаций. Переход из низкотемпературной модификации в высокотемпературную сопровождается поглощением тепла, обратный процесс — выделением

(экзотермический). Тепловые эффекты превращений модификаций называют *теплотой полиморфного превращения*, а явление существования твердого вещества в нескольких кристаллических формах получило название *полиморфизма*. Например, карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  образует в природе минералы кальцит и арагонит, имеющие одинаковый химический состав, но различное внутреннее кристаллическое строение. Строительный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  получают в модификациях  $\alpha$ - и  $\beta$ - в зависимости от температуры обжига природного гипса.

Изменение внешних условий (температуры, давления) вызывает переход вещества из одного агрегатного состояния в другое. Такие преобразования можно сгруппировать попарно:

- жидкость  $\rightarrow$  газ — парообразование;
- газ  $\rightarrow$  жидкость — конденсация;
- твердое  $\rightarrow$  газ — возгонка;
- газ  $\rightarrow$  твердое — десублимация;
- твердое  $\rightarrow$  жидкость — плавление;
- жидкость  $\rightarrow$  твердое — кристаллизация.

Вода при давлении 4,579 мм. рт. ст. и температуре  $0,0075^\circ\text{C}$  находится в трех агрегатных состояниях : лед(т) — жидкость (ж) — пар (г). Для некоторых веществ возможны лишь одно или два агрегатных состояния. Например, карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  практически невозможно получить ни в жидком, ни в газообразном состоянии, так как он разлагается при нагревании:



В XX в. было открыто четвертое состояние вещества — *плазменное*, возникающее при действии на газы сверхвысоких температур (миллионы градусов) или мощных электрических разрядов, при этом молекулы и атомы, теряя электроны, превращаются в заряженные частицы (электронно-ядерный газ). В земных условиях это состояние возникает в молниях, северном сиянии, неоновых и аргоновых лампах — это примеры «холодной» плазмы. Солнце — сгусток «горячей» плазмы, как и основная масса космического вещества (звезды, туманности и др.).

### 3.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

В жидких и твердых веществах свойства поверхностного слоя молекул отличаются от свойств внутренних частей. Для материалов с малой поверхностью эти различия незначительны, но при измельчении (дроблении) материалов или по мере увеличения пористости тел поверхность их возрастает и влияние свойств поверхностных слоев проявляется все сильнее. Например, минеральные вяжущие строительные материалы (цемент, гипс и др.) представляют собой тела с высокой степенью дисперсности (раздробленности) — при диспергировании суммарная поверхность частиц увеличивается на несколько порядков.

Особенности поверхностного слоя вещества наблюдаются на любой поверхности раздела фаз: жидкость — газ (пар), твердое тело — газ (пар), твердое тело — жидкость.

Рассмотрим состояние молекул поверхностного слоя жидкости (рис. 3.1) — взаимодействие молекул поверхностного слоя воды и внутренних ее слоев.

Молекулы в глубинных слоях жидкости испытывают равномерные силы взаимодействия с другими молекулами в любом направлении — *равнодействующая сила  $f$  равна нулю* (молекула  $M_1$ ,  $f = 0$ ). Поверхностные молекулы имеют неиспользованные силы сцепления на границе раздела фаз (вода — воздух, молекула  $M_2$ ,  $f \neq 0$ ) — *источник избыточной поверхностной энергии*, которая стремится к уменьшению — внутренние молекулы втягивают внешние вовнутрь. На поверхности жидкости образуется пленка, обладающая *поверхностным натяжением*. Чтобы увеличить поверхность жидкости, надо преодолеть силы ее поверхностного натяжения — совершить дополнительную работу.

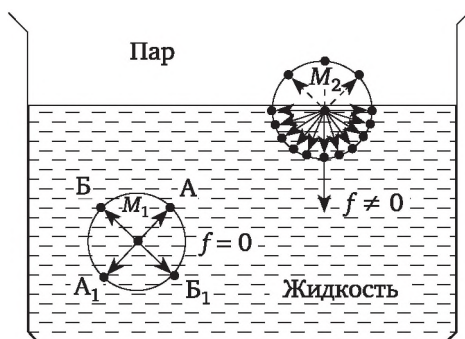


Рис. 3.1. Состояние и взаимодействие молекул поверхностного слоя воды и внутренних ее слоев

Работа, необходимая для увеличения поверхности на один квадратный сантиметр ( $\text{см}^2$ ), служит мерой поверхностной энергии и называется *коэффициентом поверхностного натяжения*. Поверхностное натяжение обозначается греческой буквой  $\sigma$  (сигма), размерность Н/м (ньютон на метр,  $\text{Н}\cdot\text{м}^{-1}$ ). Поверхностное натяжение — это удельная поверхностная энергия, размерность ее Дж/м<sup>2</sup> (джоуль на метр квадратный,  $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ ). Эти величины численно равны между собой: Дж/м<sup>2</sup> = Н/м. В табл. 3.1 приведены значения поверхностного натяжения некоторых жидкостей. Из данных табл. 3.1 видно, что органические жидкости — эфир, спирты, ацетон, бензол, сероуглерод — имеют значительно меньшие значения поверхностного натяжения, чем вода (в 2,5—4 раза).

У жидких металлов, в частности ртути, поверхностное натяжение значительно больше, чем у воды. В чистых жидкостях натяжение  $\sigma$  зависит от природы вещества и температуры, в растворах — от растворителя, природы растворенного вещества и его концентрации.

Таблица 3.1

**Поверхностное натяжение некоторых жидкостей (при 20°C, граничащая среда — воздух).**

Жидкость	$\sigma$ , Н/м	Жидкость	$\sigma$ , Н/м
Этиловый эфир	17,00	Бензол	28,88
Этиловый спирт	22,30	Сероуглерод	30,50
Метиловый спирт	22,61	Глицерин	63,00
Ацетон	23,70	Вода	72,75
Уксусная кислота	27,63	Ртуть жидкая	471,60

Зависимость поверхностного натяжения от температуры изучал Д. И. Менделеев и установил, что с повышением температуры натяжение уменьшается, при *критической температуре* становится равным нулю — в этот момент отсутствует мениск жидкости. С повышением температуры увеличивается давление насыщенных паров жидкости над ней, при этом внутреннее давление жидкости уменьшается, меньше величина поверхностной энергии, и, следовательно, меньше значение поверхностного натяжения. *Критическая температура* — это температура, выше которой ни при каком давлении не происходит конденсация газа (пара) в жидкость.

Под *поверхностной энергией* понимают изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при образовании поверхности, равное произведению удельной поверхностной энергии ( $\sigma_s$ ) на площадь поверхности раздела фаз S:

$$\Delta G = \sigma_s \cdot S \quad (3.1)$$

Все самопроизвольные процессы происходят в направлении уменьшения энергии Гиббса, т.е. *образование новой поверхности сопровождается увеличением энтропии* (второе начало термодинамики).

На поверхности раздела твердых тел как с газом, так и с жидкостью, имеют место такие же особенности состояния частиц (молекул, атомов, ионов), как и на поверхности раздела жидкость — газ. Возрастание энтропии сопровождается поглощением теплоты из окружающей среды — происходит охлаждение. Для дисперсных систем эндотермический эффект выражен отчетливо, что может влиять на состояние равновесия во всех процессах, происходящих с участием данного вещества, и на другие свойства веществ-участников.

Например, в кристаллах силы взаимного притяжения частиц в различных направлениях неодинаковы, следовательно, и поверхностное натяжение разных граней кристалла может отличаться. Форма кристалла, отвечающая наименьшему значению удельной поверхностной энергии, обладает наибольшей устойчивостью (принцип Гиббса — Кюри). С увеличением поверхности энергия Гиббса возрастает, поэтому с увеличением степени дисперсности (раздробленности) вещества или его пористости нарастает способность этого вещества к выделению



из данной фазы в любом процессе — увеличивается растворимость, химическая активность и др. С высокой степенью дисперсности связано такое явление как самовозгорание некоторых материалов, например сажи. Для сохранения веществ в высокодисперсном состоянии используют стабилизаторы — *поверхностно-активные вещества*. Развитие поверхности влияет и на химические равновесия при фазовых переходах, в химических реакциях различных технологических процессов в строительном деле, например схватывание и твердение цементов.

Поверхностное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей называется *межфазным поверхностным натяжением* — чем меньше межфазное натяжение, тем выше взаимная растворимость этих жидкостей.

### 3.3. Поверхностно-активные вещества

---

**Поверхностно-активными веществами (ПАВ)** называют вещества, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз — в этом случае наблюдается взаимодействие разнородных молекул, называемое *адгезией*.

---

Действие ПАВ обусловлено концентрированием этих веществ на поверхности другого вещества из той или иной среды (обычно из водных растворов) на границах: жидкость — воздух, жидкость 1 — жидкость 2 или жидкость — твердое тело. *Самопроизвольное повышение концентрации* растворенного вещества на поверхности твердого тела или жидкости носит название *адсорбции*: поглощающее вещество — *адсорбент*, поглощаемое — *сорбтив*. В водных растворах поверхностную активность проявляют в той или иной мере органические соединения, но эффективность их действия зависит от природы (состава) и растворимости. ПАВ должны обладать меньшим поверхностным натяжением, чем растворитель, сравнительно малой растворимостью и способностью образовывать тонкие мономолекулярные адсорбционные слои на поверхности адсорбента. По физико-химическим свойствам ПАВ делятся на три группы:

- 1) молекулярные (неионогенные);
- 2) ионогенные анионо-активные;
- 3) ионогенные катионо-активные.

К молекулярным ПАВ относятся электрически нейтральные молекулы спиртов, карбоновых кислот, белковых веществ. Ионогенные ПАВ относятся к электролитам, т.е. диссоциируют на ионы, при этом поверхностную активность проявляют: в анионо-активных — анион, в катионо-активных — катион. К катионо-активным поверхностно активным веществам относятся мыла, сульфокислоты, их соли и другие соединения; катионо-активные ПАВ — органические азотсодержа-

щие основания и их соли. Молекулы поверхностно-активных веществ состоят из двух частей: *полярной* гидрофильной группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) и *неполярного* углеводородного радикала. Полярная группа, обладая дипольным моментом, хорошо гидратируется, что определяет сродство ПАВ к воде (*гидрофильность*). Другая часть молекулы ПАВ, неполярный углеводородный радикал, понижает растворимость их в воде (*гидрофобность*). В связи с этими свойствами молекулы ПАВ при взаимодействии с водой погружаются в воду своими гидрофильными группами, а углеводородный радикал (гидрофобный) ориентируется выше уровня воды (рис. 3.2) — вода «выталкивает» гидрофобную часть и способствует накоплению ПАВ в поверхностном слое.

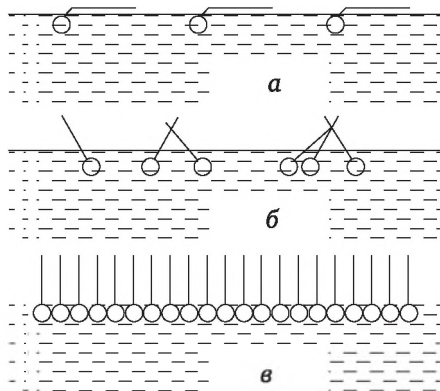
---

С увеличением длины углеводородной цепи поверхностно-активного вещества его растворимость уменьшается, что способствует его накоплению (адсорбции) в поверхностном слое — это приводит к уменьшению поверхностного натяжения.

---

С удлинением углеводородной цепи, например, в карбоновых кислотах, растворимость их уменьшается:

- 1) уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — растворима;
- 2) пропионовая  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  — растворима;
- 3) масляная  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  — растворима;
- 4) валериановая  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  — малорастворима;
- 5) капроновая  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  — нерастворима.



**Рис. 3.2. Расположение молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое воды:**

кружком обозначена полярная часть молекулы, линией — неполярная; а и б — низкая концентрация ПАВ, в — высокая концентрация (насыщенный раствор) ПАВ.

---

**Правило Траубе — Дюкло** — удлинение углеводородной цепи в жирных кислотах на радикал  $\text{CH}_2$  увеличивает способность их к адсорбции в 3,2 раза.

---



В соответствии с этим правилом длина цепи углеводородной возрастает в арифметической прогрессии, а поверхностная активность увеличивается в геометрической. Правило Траубе — Дюкло справедливо для разбавленных растворов и температур, близких к комнатной.

Эффективность действия *молекулярно-растворимых* в воде ПАВ (карбоновые кислоты, амины, спирты жирного ряда, ароматические соединения) ограничена малой растворимостью — с удлинением цепи растворимость быстро убывает. Гомологи жирного ряда  $C_{14}$  и выше нерастворимы в воде. Поверхностная активность средних гомологов ( $C_6$  —  $C_{13}$ ) выражена слабо, поэтому ПАВ такого типа чаще используют в неводных средах (масляных), в которых растворяются в значительной концентрации и высшие гомологи.

Важной группой ПАВ с высокой поверхностной активностью являются органические соединения, водные растворы которых представляют собой коллоидные системы, в частности, *жировое мыло* — смесь солей (натрия, калия) жирных кислот  $C_{12}$  —  $C_{18}$ . Такими же свойствами обладают и синтетические ПАВ — аналоги естественных жировых мыл, которые подразделяют на ионогенные (анионоактивные и катионоактивные) и неионогенные (молекулярные) растворимые в воде соединения, имеющие несколько полярных групп.

Ионогенные синтетические ПАВ, являясь сильными органическими электролитами, мало чувствительны к действию солей жесткости, влиянию pH и обладают большим разнообразием свойств. Они могут быть самостоятельными мылоподобными соединениями. К наиболее сильным стабилизаторам дисперсных систем (эмульсий, пен и др.) относятся более высокие гомологи с линейными цепями, проявляющие сильное моющее действие.

Поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в различных отраслях промышленности — горнодобывающей, металлургии, производстве строительных материалов, в технологии добычи и переработки нефти, текстильной, фармацевтической, сельском хозяйстве и во многих других областях технологии получения устойчивых дисперсных систем: эмульсий, пен, суспензий, смазочных, композитных, лакокрасочных материалов и др.

### 3.4. Смачивание

*Смачивание* — это свойство жидкости растекаться на поверхности твердого вещества в присутствии воздуха (газа). В этом случае проявляется поверхностное натяжение на границе раздела трех фаз: твердое тело — жидкость — газ. Например, при нанесении капли воды на стекло поверхности двух фаз (стекла и воды) будут граничить с воздухом. В результате возникают более сложные соотношения между межфазными поверхностными натяжениями разнородных молекул. Межмолекулярное взаимодействие различных по природе веществ

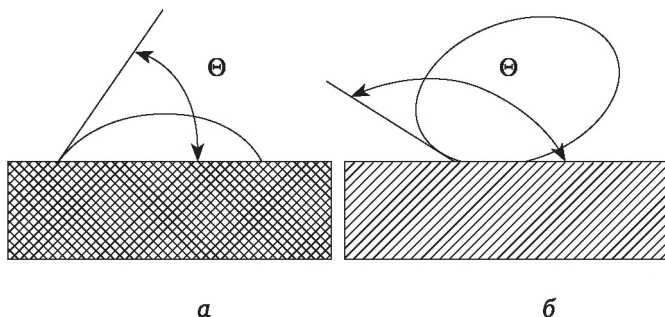
носит название *адгезия*. В рассматриваемом примере возможны три случая поведения капли:

- 1) капля растекается по поверхности;
- 2) капля остается в виде шара на стекле;
- 3) капля растекается частично.

Количественно характер взаимодействия поверхностей на границе раздела трех фаз (смачивание) характеризуется величиной *краевого угла смачивания*, обозначается греческой буквой  $\Theta$  (тэта). Краевой угол смачивания  $\Theta$  образуется вдоль линейной границы раздела фаз (периметр смачивания): твердое тело — жидкость — газ и измеряется в жидкой фазе (рис. 3.3).

В зависимости от значений равновесного краевого угла смачивания  $\Theta$  различают следующие виды смачивания:

- 1) плохое смачивание — угол тупой:  $180^\circ > \Theta > 90^\circ$ ;
- 2) ограниченное смачивание — угол острый:  $90^\circ > \Theta > 0^\circ$ ;
- 3) полное смачивание — угол  $\Theta$  не устанавливается, капля растекается в тонкую пленку.



**Рис. 3.3. Краевые углы смачивания  $\Theta$  жидкостью поверхности различных твердых тел:**

*а* — поверхность смачивается жидкостью; *б* — поверхность не смачивается жидкостью

В первом случае силы когезии внутри жидкости больше адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз (например, вода на парафине — капля в виде шара). *Ограниченное* смачивание можно наблюдать на поверхности металлов, покрытых оксидной пленкой — силы адгезии между фазами приближаются по своей величине к силам когезии внутри жидкости. При *полном смачивании* адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз твердое тело — жидкость превышает когезию в жидкости.

Величина краевого угла смачивания  $\Theta$  зависит от значений удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения)  $\sigma$  трех соприкасающихся фаз и определяется *отношением разности между значениями удельной поверхностной энергии  $\sigma_{тг}$  (на границе раздела твердое тело — газ) и  $\sigma_{тж}$  на границе раздела твердое тело —*

жидкость к поверхностному натяжению  $\sigma_{жг}$  на поверхности раздела жидкость — газ:

$$\cos \theta = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} / \sigma_{жг}. \quad (3.2)$$

Взаимодействие твердого тела и жидкости определяется разностью ( $\sigma_{тг} - \sigma_{тж}$ ):

а) разность положительна ( $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$ ) — поверхность смачивается жидкостью;

б) разность отрицательна ( $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$ ) — жидкость стечет с поверхности, не оставляя пленки.

На практике различия величин краевого угла смачивания  $\Theta$  на границе твердое тело — вода — воздух резко не проявляются, поэтому целесообразнее оценивать краевой угол смачивания на границе: твердое тело — жидкость 1 — жидкость 2, при этом жидкости 1 и 2 должны резко отличаться по полярности своих молекул, например, вода — диполь (дипольный момент молекулы  $\mu = 1,84D$ ) и бензол — молекула неполярная ( $\mu = 0$ ). В этих условиях склонность к смачиванию твердого тела данной жидкостью в присутствии другой проявляется четко. В табл. 3.2 приведены краевые углы смачивания различных твердых тел на границе раздела трех фаз двух видов: 1) твердое тело — вода — воздух; 2) твердое тело — вода — углеводород.

По избирательному смачиванию (табл. 3.2) твердые вещества можно разделить на две группы:

1) **гидрофильные** — лучше смачиваются водой, чем углеводородами ( $\sigma_{углеводород/т} > \sigma_{вода/т}$ ) — оксиды, карбонаты, силикаты (кроме талька), соли кислородсодержащих кислот, стекло;

2) **гидрофобные** (олеофильные) — лучше смачиваются углеводородами, чем водой ( $\sigma_{вода/т} > \sigma_{углеводород/т}$ ) — графит, тальк.

Таблица 3.2

**Краевые углы смачивания  $\Theta$  некоторых твердых тел на границах раздела трех фаз (избирательное смачивание)**

Твердое тело	Краевые углы смачивания $\Theta$ (отсчет в водную фазу), град.	
	твердое тело — вода — воздух, ( $\sigma_{вода/т}$ )	твердое тело — вода — углеводород, ( $\sigma_{углеводород/т}$ )
Кварц	0	0
Кальцит	0	20
Графит	60	125
Тальк	70	130
Парафин	105	105
Платина прокаленная	—	30

Твердое тело	Краевые углы смачивания $\Theta$ (отсчет в водную фазу), град.	
	твердое тело — вода — воздух, ( $\sigma_{\text{вода/г}}$ )	твердое тело — вода — углеводород, ( $\sigma_{\text{углеводород/г}}$ )
Стекло	0	0
Ртуть на стекле	~140	—

В строительном деле процесс подготовки строительных материалов к технологическому циклу выполнения производственных работ связан, как правило, с растворением твердых веществ в определенном растворителе. Качество затворенного материала (например, бетон) зависит от смачивания исходных веществ, при этом важную роль играет *капиллярное давление* ( $p_s$ ), возникающее из-за искривления поверхности жидкости вследствие различной степени раздробленности твердого тела. Искривление поверхности жидкости характеризуют радиусом кривизны  $r$ . Капиллярное давление  $p_s$  связано с поверхностным натяжением  $\sigma$  и радиусом кривизны соотношением Лапласа:

$$p_s = 2\sigma \cdot r. \quad (3.3)$$

Поверхность жидкости в сосуде (капилляре, порах) — мениск — может быть вогнутым, плоским и выпуклым. При *вогнутом мениске* краевой угол смачивания близок к нулю, радиус кривизны  $r > 0$ , капиллярное давление  $p_s < 0$ . *Плоская* поверхность жидкости возникает при радиусе кривизны  $r = \infty$ , капиллярное давление  $p_s = 0$ . *Выпуклый мениск* образуется, если радиус кривизны  $r < 0$ , капиллярное давление  $p_s > 0$ . С характером мениска связано давление насыщенного пара над поверхностью жидкости: над плоским мениском давление насыщенного пара меньше, чем над выпуклым, следовательно, состояние с плоской поверхностью является более устойчивым. Это обуславливает переход мелких капель, обладающих большим давлением пара, в крупные. Эта закономерность выражается уравнением Томсона:

$$\Delta p / p = 2M / RTqr, \quad (3.4)$$

где  $\Delta p / p$  — относительное изменение давления насыщенного пара по сравнению с нормальным;  $M$  — молекулярная масса жидкости;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура, К;  $q$  — плотность жидкости;  $r$  — радиус капилляра или капли жидкости.

Уравнение Томсона применимо и для твердых тел, при этом вместо размера капель  $r$  используют степень дисперсности твердого вещества. Повышение степени дисперсности приводит к увеличению растворимости веществ. Если кристаллы различного размера находятся в соприкосновении с насыщенным раствором, то крупные кристаллы самопроизвольно будут расти за счет растворения более мелких — явление старения осадков (вызревание) при соприкосновении их с раствором.

Рассмотренные соотношения играют важную роль во многих производственных процессах, в том числе и в строительном деле при схватывании и твердении минеральных вяжущих материалов.

### 3.5. Сорбция и ее виды

#### 3.5.1. Общие понятия и термины

Всякая поверхность раздела фаз, независимо от агрегатного состояния разделяемых ею веществ, обладает определенным запасом свободной энергии. Согласно второму началу термодинамики, поверхность раздела стремится к самопроизвольному уменьшению этой энергии — у поверхностных молекул проявляется способность к взаимодействию с другими молекулами. В результате этого свойства на поверхности раздела происходит накопление (концентрирование) другого вещества.

---

Процесс самопроизвольного повышения концентрации растворенного или газообразного (парообразного) вещества на поверхности твердого тела или жидкости называется **сорбцией**. Сорбируемое (поглощаемое) вещество называется **сорбтивом**, вещество, поглощающее другие вещества — **сорбентом**.

---

В зависимости от характера поглощения сорбируемых веществ сорбционные процессы подразделяют на следующие виды:

1) *адсорбция* — поглощаемое вещество концентрируется только на поверхности сорбента, называемый в таком случае *адсорбент*;

2) *абсорбция* — сорбтив поглощается всем объемом сорбента (*абсорбента*).

Между частицами сорбента и поглощаемого вещества различают два вида межмолекулярного взаимодействия:

1) *физическая сорбция* — взаимодействие обусловлено только силами Ван-дер-Ваальса: когезией между однородными молекулами и адгезией между молекулами различных веществ;

2) *химическая сорбция* (хемосорбция) — между молекулами сорбента и сорбтива возникает химическое взаимодействие. Этот вид сорбции сопровождается образованием нового химического соединения. Например, в строительстве твердение гашеной извести  $\text{Ca(OH)}_2$  происходит в результате поглощения ее поверхностью диоксида углерода  $\text{CO}_2$ :



Процесс называется *карбонизацией* — в процессе сорбции образуется нерастворимое соединение карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ .

Особым видом сорбции является *капиллярная конденсация* — в этом случае в процессе сорбции газов и паров твердым сорбентом происхо-

дит не только поглощение, но и *конденсация* — переход сорбируемого вещества из *газообразного* состояния в *жидкое*. Капиллярная конденсация играет важную роль в процессах обводнения и обезвоживания почвенных грунтов, которые могут вызывать деформацию фундаментов зданий и сооружений.

### 3.5.2. Адсорбция на поверхности раздела твердое вещество — газ

Явление адсорбции было открыто в 1786 г. российским ученым Т. Е. Ловицем, который подробно описал поглощение красящих веществ углем и предложил использовать угли в промышленности для очистки от примесей. Адсорбция газа на поверхности твердого тела относится к простому случаю сорбции — в системе всего два компонента. Адсорбция прекращается, когда поверхность адсорбента будет насыщена газом — наступит адсорбционное равновесие:

адсорбция  $\leftrightarrow$  десорбция.

В этот момент скорость адсорбции будет равна скорости *десорбции* — среднее число адсорбируемых частиц поглощаемого вещества равно числу его частиц, покидающих поверхностный слой. С повышением температуры возрастает амплитуда колебаний частиц, что вызывает смещение равновесия в сторону десорбции. Процесс адсорбции сопровождается выделением тепла, поэтому его целесообразно осуществлять при низких температурах.

Количественно сорбционную способность *адсорбента* характеризуют *удельной адсорбцией* — это количество поглощенного вещества на одном квадратном сантиметре поверхности адсорбента: символ  $\Gamma$ , единица измерения — моль /  $\text{см}^2$ . Поскольку поверхность адсорбента точно измерить довольно сложно, то удобнее использовать другой вид удельной адсорбции — количество поглощенного вещества (моль) одним граммом адсорбента: символ  $A$ , *единица измерения* — моль / г. Связь между этими видами удельной адсорбции выражается уравнением

$$A = \Gamma \cdot S_0, \quad (3.5)$$

где  $A$  — удельная адсорбция, моль/г;  $\Gamma$  — удельная адсорбция, моль/ $\text{см}^2$ ;  $S_0$  — площадь поверхности адсорбента,  $\text{см}^2$ .

Величина удельной адсорбции газа зависит от температуры  $T$ , давления  $P$  и от поверхности адсорбента (3.5). Величины  $\Gamma$ ,  $T$  и  $P$  находятся друг с другом в определенной функциональной зависимости:

$$\Gamma = f(T, P).$$

При постоянной температуре удельная адсорбция  $\Gamma$  будет зависеть только от давления (или концентрации  $C$ ):



$$\Gamma = f(P); \Gamma = f(C) \text{ при } T = \text{const} \quad (3.6)$$

Выражение (3.6) носит название *уравнения изотермы адсорбции*.

Теоретические представления о механизме физической адсорбции в 1912 г. впервые высказал русский ученый Лев Гаврилович Гурвич (1871—1926). Им была предложена гипотеза о существовании физико-химической силы притяжения, являющейся промежуточной между химической связью и молекулярным притяжением. Американский физико-химик И. Ленгмюр (1881—1957), исследуя адсорбцию газов на твердой поверхности и опираясь на гипотезу Л. Г. Гурвича, развил теоретические представления об адсорбционных силах (1915). Основные положения теории физической адсорбции Ленгмюра:

1) адсорбция вызывается валентными силами или силами остаточной валентности;

2) адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на активных центрах поверхности — углублениях и выступах, имеющих на любой поверхности;

3) адсорбционные силы обладают малым радиусом действия — каждый активный центр адсорбирует одну молекулу адсорбтива, на адсорбенте образуется мономолекулярный слой поглощаемого вещества (адсорбтива);

4) адсорбированные молекулы газа непрерывно обмениваются с молекулами в газовой сфере, при этом устанавливается динамическое адсорбционное равновесие. Адсорбированная молекула находится на поверхности адсорбента в течение короткого времени, затем в результате флуктуации (колебания) энергии молекулы отрываются от активного центра, уступая место новой молекуле.

В 1917 г. Ленгмюр вывел уравнение изотермы для адсорбции газа на гладкой поверхности (стекло, монокристаллы и т.п.), исходя из допущения, что предельное количество адсорбированного газа соответствует максимальному покрытию поверхности адсорбента мономолекулярным слоем адсорбтива ( $\Gamma_{\infty}$ ). Зависимость удельной адсорбции  $\Gamma$  на единицу поверхности сорбента от объемной концентрации газа  $C$  и максимальной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  выражается следующим уравнением:

$$\Gamma = 1/B \cdot \Gamma_{\infty} \cdot C, \quad (3.7)$$

где  $B$  — постоянная, равная отношению константы скорости десорбции  $K_d$  к константе скорости адсорбции  $K_a$ .

При высоких объемных концентрациях газа ( $C \gg B$ ) величиной  $B$  можно пренебречь, в этом случае  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ . При очень низких концентрациях газа ( $C \rightarrow 0$ ) будет преобладать процесс адсорбции, т.е. при

$C \ll B$  уравнение (3.7) будет иметь вид  $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot C}{C + B}$ . Графическое выра-

жение изотермы Ленгмюра представлено на рис. 3.4.



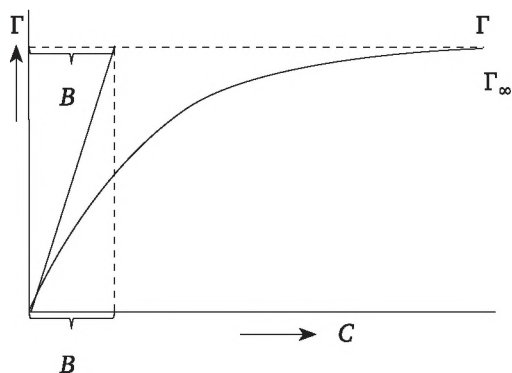


Рис. 3.4. Изотерма адсорбции Ленгмюра

На графике изотермы адсорбции коэффициент  $B$  определяет кривизну наклона изотермы — зависимости удельной адсорбции  $\Gamma$  от концентрации  $C$  при постоянной температуре — и равен отрезку  $B$ , отсекаемому касательной, проведенной из начала координат до пересечения с прямой, определяющей максимальную адсорбцию  $\Gamma_{\infty}$ .

Изотерма Ленгмюра применима для характеристики адсорбции газов на твердом адсорбенте при малых и высоких давлениях (объемных концентрациях).

В XX в. теория Ленгмюра получила дальнейшее развитие, в частности, в работах советских ученых Н. А. Шилова, М. М. Дубинина было установлено, что при различных видах адсорбции проявляются как физические, так и химические взаимодействия адсорбента с поглощаемым веществом. Результаты многочисленных исследований показали, что сорбция первых порций газа на поверхности адсорбента обусловлена действием химических сил, процесс дальнейшей адсорбции газа при повышении давления переходит в чисто физический. Характеристикой адсорбционного процесса служит кривая зависимости адсорбции от давления  $P$  (или концентрации  $C$ ) при постоянной температуре — изотерма адсорбции (3.6). В области низких давлений адсорбция газа прямо пропорциональна его давлению. С повышением давления адсорбция растет, но в меньшей степени, чем давление. При значительном давлении кривая адсорбции приближается к прямой, параллельной оси абсцисс — наступает динамическое равновесие между адсорбцией и десорбцией, дальнейшее повышение давления газа не влияет на его адсорбцию (рис. 3.5). Математическое выражение зависимости адсорбции газа от давления было предложено немецким химиком Г. М. Фрейндлихом (1880—1941):

$$x / m = KP^{1/n} \quad (3.8)$$

где  $x/m$  — удельная адсорбция  $A$ , моль/г;  $P$  — равновесное давление газа над адсорбентом;  $K$  и  $1/n$  — константы адсорбции, характерные для данного процесса (эмпирические).

Для описания адсорбции из растворов пользуются равновесной концентрацией  $C$  вместо давления  $P$ :

$$x / m = K \cdot C^{1/n} \quad (3.9).$$

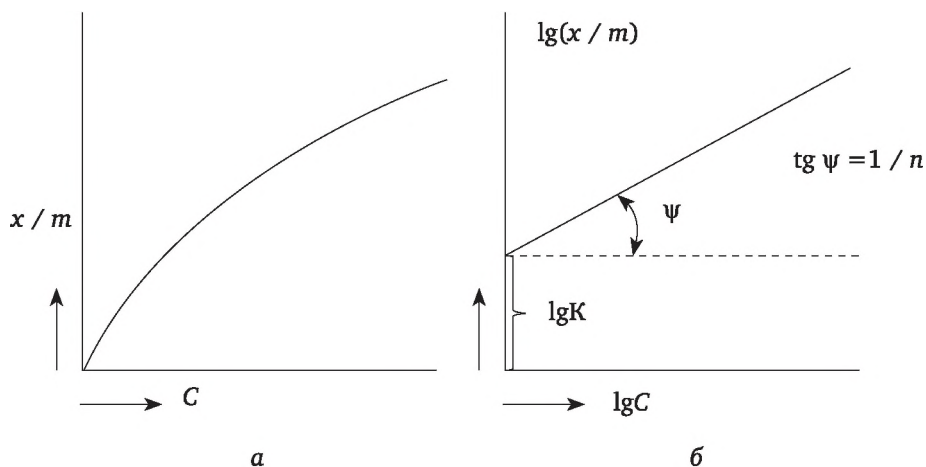
Константы  $K$  и  $1 / n$  можно найти, если прологарифмировать уравнение изотермы (3.8) или (3.9). Выражение логарифмического уравнения 3.9 имеет следующий вид:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C. \quad (3.10)$$

На рис. 3.5 приведено графическое изображение уравнения изотермы адсорбции на твердом адсорбенте из растворов в обычных координатах (рис. 3.5, а) и в логарифмических (рис. 3.5, б) — по оси абсцисс — равновесная концентрация  $C$ , ммоль/мл, по оси ординат — значения удельной адсорбции  $\Gamma$  ( $x / m$ ), моль/г. На рис. 3.5, б получается прямая линия, отсекающая на оси ординат отрезок, равный логарифму константы  $K$ , тангенс угла наклона этой прямой к абсциссе есть значение константы  $1 / n$ .

Уравнение изотермы Фрейндлиха (3.10) применимо для описания адсорбционного процесса газов при средних давлениях.

*Зависимость газовой адсорбции от температуры при постоянном давлении:* повышение температуры, как правило, уменьшает адсорбцию; понижение — увеличивает количество адсорбированного газа. Такой характер зависимости адсорбции от температуры указывает на то, что адсорбция газов является экзотермическим процессом.



**Рис. 3.5. Изотерма адсорбции Фрейндлиха:**

*а* — в обычных координатах; *б* — в логарифмических координатах;  $C$  — концентрация адсорбтива, ммоль/мл;  $x / m$  — удельная адсорбция, моль/г

Адсорбция зависит от природы адсорбента и вида газа. При одинаковых условиях для данного сорбента и адсорбируемого газа адсорбция

будет возрастать с увеличением поверхности адсорбента — хорошие сорбенты имеют сильно развитую поверхность. К таким сорбентам относятся материалы, имеющие мелкопористую структуру, губчатую, высокодисперсную — состояние тонкого измельчения. В практике широкое применение нашли адсорбенты на основе адсорбционных углей (древесный, костяной и др.). Например, 1 г *активированного* угля обладает внутренней поверхностью пор от 400 до 900 м<sup>2</sup>. Угольные фильтры для очистки воды способны поглощать не только газы, но и растворенные вещества. В качестве адсорбентов применяются в различных отраслях силикагель (гель кремниевой кислоты), глинозем, каолин и др. Адсорбенты представляют собой высокодисперсные природные и искусственные материалы с большой наружной (непористые) и внутренней (пористые) поверхностью. Их сорбционная способность зависит от химического состава, состояния поверхности, степени однородности (или неоднородности), величины удельной поверхности, размера и характера пор.

---

Зависимость адсорбции можно выразить следующим правилом: **при равных условиях ( $T, P$ ) сильнее адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость**, т.е. обладают более высокой температурой кипения в сжиженном состоянии.

---

### 3.5.3. Адсорбция на поверхности раздела «жидкость — газ»

Ранее (см. параграф 3.2) была рассмотрена сущность таких явлений, как поверхностная энергия, поверхностное натяжение, смачивание. Для поверхностей раздела жидкость — газ, жидкость — жидкость поверхностное натяжение можно непосредственно измерить. При растворении различных веществ в жидкости возможны три случая:

- 1) растворяемое вещество *не изменяет поверхностного натяжения* растворителя;
- 2) растворяемое вещество *повышает поверхностное натяжение* растворителя;
- 3) растворение веществ *понижает поверхностное натяжение* растворителя.

В зависимости от характера изменения поверхностного натяжения на границе раздела жидкость — газ наблюдаются следующие явления:

- а) поверхностное натяжение растворителя *уменьшается* — концентрация растворяемого вещества в поверхностном слое жидкости больше, чем в объеме раствора;
- б) поверхностное натяжение растворителя *увеличивается* — концентрация растворяемого вещества в поверхностном слое жидкости меньше в сравнении с общим объемом. Следовательно, на границе раздела жидкость — газ наблюдается процесс адсорбции.

Адсорбция на границе раздела жидкость — газ имеет свои особенности по сравнению с адсорбцией газа на поверхности твердого адсорбента. Эти отличия связаны с особенностями жидкой поверхности:

- все участки поверхности жидкости равноценны, что исключает ориентацию молекул газа в определенных ее местах;
- молекулы адсорбтива (газа) свободно перемещаются по поверхности и находятся в тепловом движении;
- величина поверхности жидкости может быть точно измерена;
- изменение поверхностной энергии жидкости в процессе адсорбции может быть непосредственно определено.

Все растворимые вещества по своей способности адсорбироваться на поверхности раздела жидкость — воздух делятся на две группы:

1) *поверхностно-активные* (ПАВ) — обладают меньшим поверхностным натяжением, чем растворитель, малой растворимостью, способны резко изменять свойства поверхности адсорбента в результате образования мономолекулярных адсорбционных слоев (см. п. 3.3, рис. 3.2);

2) *поверхностно-неактивные* (поверхностно-инактивные) — обладают большим поверхностным натяжением, чем растворитель, хорошо растворимы, их молекулы стремятся уйти с поверхности жидкости вглубь, что приводит к увеличению поверхностного натяжения жидкости.

Зависимость между поверхностным натяжением  $\sigma$ , концентрацией растворенного вещества  $C$  и удельной адсорбцией  $\Gamma$  в поверхностном слое была установлена американским физикохимиком Дж.У. Гиббсом (1839—1903) в 1876 г.:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3.11)$$

где  $d\sigma / dC$  — изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией;  $C$  — молярная концентрация растворенного вещества, моль/дм<sup>3</sup>;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — термодинамическая температура, К.

Из выражения Гиббса (3.11) видно, что адсорбция положительна при условии  $d\sigma / dC > 0$  — поверхностное натяжение уменьшается тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества (ПАВ). Если концентрация растворяемого вещества в поверхностном слое жидкости меньше, чем в объеме, следовательно,  $d\sigma / dC < 0$ , удельная адсорбция  $\Gamma < 0$ . Такой случай наблюдается при растворении поверхностно-инактивных веществ. Некоторые вещества при растворении, например сахар в воде, не изменяют поверхностное натяжение жидкости — молекулы этих веществ равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом раствора. В этом случае отношение  $d\sigma / dC = 0$ , удельная адсорбция  $\Gamma = 0$ .

Поверхностно-активные вещества позволяют изменять условия взаимодействия различных материалов, оказывая влияние на свойства их поверхности, например, гидрофобную поверхность изменить на гидрофильную. Добавки ПАВ способствуют получению устойчивых дисперсных систем тонкого помола (например, цементный клинкер), обеспечивают высокую степень распыления жидкостей, эмульсий, пен.

Поверхностно-активные вещества нашли применение в технике для *снижения трения* между деталями, они *ослабляют прилипание* твердых поверхностей друг к другу. В производстве современных синтетических материалов используют активные наполнители (сажа, каолин и др.) для повышения стойкости к температурам, усиления прочности к износу, долговечности и других важных технических свойств — хорошее смешение полимеров с наполнителями обеспечивают добавки ПАВ. В строительном деле для лучшего смачивания поверхности стен строительными растворами в них добавляют поверхностно-активные вещества — например, в известковый раствор добавляют жидкое мыло.

### 3.5.4. Адсорбция на границе раздела твердое тело — жидкость

Адсорбционный процесс на поверхности твердого сорбента из растворов является более сложным, чем на поверхности жидкости. В этом случае одновременно протекает адсорбция растворенного вещества и растворителя, при этом надо учитывать взаимодействие между молекулами компонентов раствора. В зависимости от природы растворенного вещества (неэлектролит или электролит) различают два вида адсорбции веществ из растворов на поверхности твердого адсорбента:

- 1) *молекулярная* — адсорбция молекул растворенного неэлектролита и молекул растворителя;
- 2) *ионная* — адсорбент избирательно поглощает один из ионов растворенного электролита (ионообменная).

Молекулярная адсорбция детально описана в работах советского ученого П. А. Ребиндера, который сформулировал правило уравнивания полярностей растворенного вещества и растворителя.

---

Чем больше разность полярностей между растворенным веществом и растворителем — чем меньше растворимость вещества в данном растворителе — тем лучше оно будет адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.

---

Это правило объясняет ориентацию молекул ПАВ на границе раздела твердое тело — жидкость: полярная часть молекулы будет обращена к полярной фазе, неполярная часть — к неполярной (см. рис. 3.2). Например, все гидрофильные адсорбенты (силикагель, глины) хорошо адсорбируют ПАВ из неполярных или слабо полярных растворителей. Из водных растворов (полярных растворителей) хорошо адсорбируют ПАВ гидрофобные сорбенты — уголь, графит, тальк, парафин.

Таким образом, на поверхности раздела твердый адсорбент — раствор возможны три случая адсорбции:

- 1) *положительная* — молекулы растворенного вещества адсорбируются в большем количестве, чем растворитель;
- 2) *отрицательная* — преимущественно адсорбируется растворитель;

3) адсорбция *отсутствует* — концентрация растворенного вещества одинакова на поверхности адсорбента и в объеме раствора.

Адсорбция на поверхности раздела твердый адсорбент — раствор зависит не только от природы растворенного вещества, но и от природы адсорбента и растворителя — от явления смачивания (см. параграф 3.4). Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами подчиняется следующему правилу.

---

Чем лучше растворитель смачивает поверхность адсорбента, тем меньше адсорбция растворенного вещества из данного растворителя на этой поверхности. Следовательно, если растворитель плохо смачивает поверхность адсорбента, происходит адсорбция молекул растворенного вещества на твердой поверхности.

---

Природу твердой поверхности можно изменить добавкой поверхностно-активных веществ, например, гидрофильную сделать гидрофобной, или гидрофобную — гидрофильной.

### 3.5.5. Ионообменная сорбция

В растворах молекулы электролитов частично или полностью диссоциируют на ионы. Причиной диссоциации является сольватация полярных молекул или ионов кристаллической решетки растворяемого вещества.

Процесс диссоциации зависит от природы растворителя и природы растворяемого вещества (типа связи). Диссоциирующая сила растворителя определяется величиной его диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  — чем больше эта величина, тем выше диссоциирующая способность растворителя. Наиболее значительная величина ( $\epsilon = 81$  при  $20^\circ\text{C}$ ) характеризует полярные молекулы воды. При растворении молекулы электролитов диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные частицы — ионы:

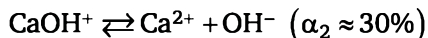
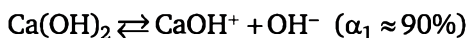


Ионы в водном растворе находятся в гидратированном состоянии. При этом число гидратированных к иону молекул воды тем больше, чем больше радиус иона и больше его заряд.

Ионы резко отличаются по свойствам от подобных им атомов:  $\text{Cl}^-$  (хлорид-ион) физиологически необходим человеку; атом хлора  $\text{Cl}$  — опасен для человека. При пропускании электрического тока через раствор электролита *положительные ионы* движутся к катоду (–) — их называют *катионы*, отрицательные — движутся к аноду (+), их называют *анионы*. Количественно процесс диссоциации характеризуется степенью диссоциации  $\alpha$ : у сильных электролитов  $\alpha > 30\%$ ; у средних —  $\alpha$  от 30 до 3%; у слабых —  $\alpha < 3\%$ . Многие электролиты дис-



социируют по нескольким ступеням, например, молекулы гидроксида кальция диссоциируют по двум ступеням:



В результате диссоциации электролитов в растворе присутствуют различные ионы, недиссоциированные молекулы, поэтому процесс адсорбции на границе раздела твердый адсорбент — раствор имеет свои специфические особенности — адсорбция электролитов протекает под действием двух видов сил взаимодействия: молекулярно-поверхностных сил адсорбента и электрических сил электролита (ионов). При адсорбции электролитов выделяют три основных вида адсорбции:

1) *эквивалентная* — происходит эквивалентное поглощение катионов и анионов;

2) *обменная (ионообменная)* — на поверхности сорбента избирательно адсорбируется один из ионов электролита, вытесняя при этом из поверхности другой ион с таким же зарядом, т.е. на границе раздела фаз происходит обмен ионами;

3) *специфическая* — на твердом сорбенте из раствора электролита поглощаются ионы одного типа.

Механизм процесса эквивалентной адсорбции: сначала поглощается ион, обладающий большей способностью к адсорбции, затем он притягивает за счет электростатических сил другой ион с противоположным зарядом, менее адсорбируемый. При эквивалентной адсорбции граница раздела фаз твердый адсорбент — раствор электролита остается электронейтральной, поскольку поглощаются оба иона электролита, поэтому ее называют еще молекулярной. Эквивалентная адсорбция характерна для слабых электролитов.

*Ионный обмен* (обменная адсорбция) протекает более медленно, так как между адсорбентом и раствором наблюдается химическое взаимодействие (хемосорбция). Ионообменное равновесие можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, для которой справедлив закон действия масс:



где RA — твердая фаза сорбента, содержащая обмениваемые катионы  $\text{A}^+$ ; R — матрица катионита; катионы  $\text{B}^+$  находятся в равновесной жидкой фазе и склонны к переходу в фазу сорбента посредством ионного обмена.

Этот вид адсорбции требует специальных сорбентов — *ионитов*. Иониты представляют собой твердые материалы, практически нерастворимые в воде и органических растворителях, минерального и органического происхождения, природные и синтетические. Наибольшее распространение получили синтетические высокомолекулярные соеди-

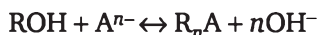


нения — ионообменные смолы. В макромолекуле имеются ионогенные группы, способные к ионному обмену катионами (катиониты) или анионами (аниониты). *Катиониты* содержат кислотные ионогенные группы и их можно схематически представить в виде:  $R_n(SO_3H)_m$ , где R — радикал,  $SO_3H$  — ионогенная группа, способная обменивать катион водорода на катион из раствора солей. Катиониты содержат кислотные группы различной силы, такие как сульфогруппы, карбоксильные, оксифенильные. Аниониты имеют в своем составе основные группы, например алифатические или ароматические аминогруппы различной степени замещенности (вплоть до четвертичных). В зависимости от силы кислотных и основных групп в ионитах различают сильнокислотные ( $R-SO_3H$ ) и слабокислотные ( $R-COOH$ ) катиониты; сильноосновные ( $R-N(CH_3)_3OH$ ) и слабоосновные ( $R-NH_3OH$ ) аниониты. Сильнокислотные и сильноосновные иониты способны к ионному обмену в широком диапазоне pH. К синтетическим минеральным ионитам относятся *пермутиты* — слабокислотные алюмосиликаты.

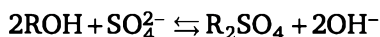
*Гуминовые кислоты* почв представляют собой природные органические иониты — слабокислотные полиэлектролиты. К природным катионитам принадлежат алюмосиликаты — цеолиты, глины, глаукониты (железоалюмосиликаты калия) и др. Природные иониты сообщают почвам поглощательную способность — почвенно-поглощающий комплекс (ППК) регулирует обмен ионов в почве и подачу их к растениям.

К природным анионитам относятся, например, апатиты  $[Ca_5(PO_4)_3]F$  или гидроксиапатиты  $[Ca_5(PO_4)_3]OH$ , в которых ионы фтора  $F^-$  или гидроксил-ион  $OH^-$  могут обмениваться на другие анионы ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и т.п.).

Сущность анионного обмена выражается схемой :



где R — нерастворимый органический радикал анионита;  $A^{n-}$  — анион, присутствующий в растворе ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и др.). Например, поглощение сульфат-ионов из воды:



Способность ионитов поглощать ионы из растворов электролитов широко используется в различных областях: умягчение или обессоливание воды, удаление солей из сахарных сиропов, молока, вин, лекарственных препаратов, для очистки сточных вод, извлечение и концентрирование ценных ионов (например, золота, редкоземельных элементов) из сливных вод гальванических цехов и сточных вод и в других производствах.

### 3.5.6. Сорбция — основа хроматографии

Если раствор, содержащий несколько растворенных веществ (подвижная фаза), пропустить через стеклянную колонку, наполненную

зернистым или порошкообразным инертным сорбентом (неподвижная фаза), каждое вещество будет адсорбироваться в определенной зоне или участке слоя сорбента в соответствии со своей адсорбционной способностью.

Впервые такое сорбционное разделение открыл в 1903 г. русский биохимик-физиолог Михаил Семенович Цвет (1872—1919). Он пропустил смесь пигментов из зеленых листьев через стеклянную трубку с порошком карбоната кальция, а затем провел промывание ее петролейным эфиром. Столб сорбента при этом представлял собой ряд различно окрашенных колец, соответствующих отдельным пигментам. Сильно сорбирующиеся пигменты оставались в верхней части колонки, а слабо сорбирующиеся продвигались вниз. При этом различные компоненты сложного пигмента по своей адсорбционной способности закономерно распределялись друг за другом в столбе сорбента, становясь доступными качественному определению. Такое распределение в колонке по-разному окрашенных компонентов М. С. Цвет назвал **хроматограммой**, а соответствующий метод анализа — **хроматографическим** (от греческого «цветописание»). М. С. Цвету принадлежит первая попытка дать теоретическое обоснование хроматографическому анализу. Основное положение своей теории М. С. Цвет сформулировал так: «Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют адсорбционный ряд А, В, С, ... , выражая относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из адсорбционного соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.» Так достигается сорбционное разделение смесей на отдельные компоненты по длине колонки при повторяющихся процессах сорбции и десорбции в ее элементарных слоях. Впоследствии хроматографический метод, открытый М. С. Цветом, нашел также применение для разделения неокрашенных веществ в различных средах.

Развитие теории и практики хроматографии, как в качественном и количественном анализе, так и в химической технологии, продолжается и в настоящее время. На основании работ М. С. Цвета и теории поверхностных явлений современное представление о хроматографии кратко можно охарактеризовать следующим образом: в широком смысле этого слова, хроматография — это физико-химический метод разделения и анализа многокомпонентных смесей сорбционными методами в динамических условиях, основанный на различном распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами — подвижной и неподвижной.

---

**Хроматография** — это физико-химический процесс разделения веществ, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции компонентов при перемещении их в потоке подвижной фазы сорбтива вдоль неподвижного сорбента.

---

Хроматография в сочетании с другими методами аналитической химии применяется для разделения сложнейших смесей и количественного определения отдельных компонентов в различных объектах окружающей среды, загрязняющих веществ в воздухе, продуктах питания, воде, лекарствах и других материалах.

## Лабораторная работа

### Изучение смачивания твердых поверхностей строительных материалов

**Реактивы и оборудование.** Оконное стекло  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; железная пластина, покрытая ржавчиной ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); железная пластина без ржавчины ( $\text{Fe}$ ); парафин ( $\text{C}_{16}\text{--C}_{40}$ ); окрашенный бетон; бетонный (кирпичный) блок; дистиллированная вода; ПАВ (моющее средство); два капилляра, два химических стакана, наждачная бумага, фильтровальная бумага.

**Ход работы.** 1. Нанесите на все изучаемые поверхности, расположенные горизонтально, по капле воды из капилляра. Зарисуйте схемы расположения капли воды в таблице.

2. Переверните каждую пластинку на бок, запишите, в каких случаях вода стекает, а в каких нет.

3. Повторите опыт, добавив в воду на 50 мл 10 капель ПАВ (предварительно осушите пластинки фильтровальной бумагой).

#### Результаты опыта по изучению смачивания поверхностей строительных материалов

Строительный материал	Дистиллированная вода		ПАВ	
	форма капли в горизонтальном положении	поведение жидкости при стекании	форма капли в горизонтальном положении	поведение жидкости при стекании
Оконное стекло ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )				
Железная пластина, покрытая ржавчиной ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )				
Железная пластина без ржавчины ( $\text{Fe}$ )				
Парафин ( $\text{C}_{16}\text{--C}_{40}$ )				
Бетон				
Окрашенный водоземulsionной краской бетон				

**Выводы:**

- на основании опыта опишите отношение всех строительных материалов к смачиванию водой и ПАВ;
- предложите способы по улучшению гидроизоляции различных изделий и защиты их от агрессивного воздействия моющих средств.

## **Задания для самостоятельной работы**

### **Вариант 1**

1. Поверхностные явления, их сущность. Поверхностная энергия раздела фаз. Когезия.
2. Для чего используют добавки ПАВ в бетоны, лаки, эмульсии? Укажите примеры веществ, используемые в строительстве в качестве ПАВ.

### **Вариант 2**

1. Поверхностное натяжение и факторы, влияющие на его величину.
2. Какие два вида адсорбции веществ из растворов на поверхности твердого адсорбента вам известны? Как влияет адсорбция природной воды на изделия из бетона, эксплуатируемые во влажной среде ?

### **Вариант 3**

1. Поверхностно-активные вещества, зависимость поверхностной активности от природы вещества. Области их применения.
2. Какие три случая возможны на поверхности раздела твердый адсорбент — раствор? Какой случай реализуется на стальных конструкциях и бетонном фундаменте?

### **Вариант 4**

1. Явление смачивания, сущность уравнения Томсона и роль этого явления в строительном деле. Адгезия.
2. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Возможна ли хемосорбция углекислого газа бетоноконструкциями? Запишите уравнения процесса.

### **Вариант 5**

1. Сорбция и ее виды. Сущность хемосорбции и ее значение в строительном деле.
2. Предложите методы уменьшения сорбции на границе раздела природные воды — бетонные конструкции? В каких случаях бетонным конструкциям необходимо дополнительное увлажнение?

### **Вариант 6**

1. Адсорбция на границе раздела твердое тело — газ, сущность теории адсорбции и уравнение изотермы Ленгмюра.
2. Опишите три вида адсорбции электролитов. Выше ли адсорбция бетоном морской воды по сравнению с речной? Почему?

### **Вариант 7**

1. Адсорбция и уравнение изотермы по Фрейндлиху, область применения.
2. Как увеличить смачиваемость поверхности дерева для нанесения эмульсии?

### Вариант 8

1. Адсорбция на границе жидкость — газ, ее особенности, уравнение Гиббса и выводы из него.

2. Бетонная конструкция находится в морской воде, из которой активно поглощает катионы магния и сульфат ионы. Какой вид сорбции реализуется, как его снизить?

### Вариант 9

1. Виды адсорбции на границе раздела твердое тело — жидкость.

2. Какие поверхности будут обладать большей гидрофобностью: дерево, покрашенное лаком, бетонное изделие, пропарафиненное ДСП? Объясните почему?

### Вариант 10

1. Ионообменная адсорбция, иониты, механизм сорбции.

2. Предложите способ снижения сорбционных процессов при эксплуатации бетонных изделий на предприятиях с агрессивными выхлопами оксида углерода(IV) и оксида серы(VI).

### Вариант 11

1. Известковый раствор плохо смачивает ствол дерева. Какие вещества можно добавить к этому раствору, чтобы увеличить смачиваемость поверхности дерева?

2. Изотерма адсорбции Фрейндлиха. Увеличится ли сорбция водой углекислого газа в летний период? Почему?

### Вариант 12

1. Имеются растворы спиртов одинаковой концентрации (1 М): 1) метиловый; 2) этиловый; 3) пропиловый; 4) бутиловый. Как изменяется поверхностное натяжение этих растворов? Почему?

2. Перечислите основные положения теории физической адсорбции Ленгмюра. Протекает ли такой процесс при схватывании бетона и его последующей эксплуатации в условиях влажных сред ?

### Вариант 13

1. Как изменится поверхностное натяжение воды при добавлении: пропилового спирта; хлорида натрия; мыла?

2. Опишите процессы хемосорбции при твердении известковых вяжущих. Как можно ускорить процесс?

### Вариант 14

1. Составьте стехиометрические уравнения ионообменного обессоливания воды. Объясните сущность процесса.

2. Чем отличаются процессы адсорбции и абсорбции. Как снизить адсорбцию влаги бетонными конструкциями?

### Вариант 15

1. Какие вещества надо добавить в строительные материалы на основе глины, чтобы увеличить их поверхностное натяжение и уменьшить смачиваемость?

2. Опишите анионный и катионный вид сорбции. Укажите области их применения.

## Тесты

1. Механизм поверхностных явлений и их влияние на свойства различных веществ изучал

- 1) Тиндаль Д.;
- 2) Фарадей М.;
- 3) Менделеев Д. И.;
- 4) Ребиндер П. А.

2. Гидрофильными адсорбентами являются:

- 1) воск;
- 2) парафин;
- 3) силикагель;
- 4) глина.

3. Расположите вещества в порядке увеличения поверхностного натяжения жидкостей при 20 °С: граничащая среда — воздух;

- 1) ртуть;
- 2) этиловый спирт;
- 3) вода;
- 4) ацетон.

4. Адсорбция – явление при котором:

- 1) сорбтив поглощается всем объемом сорбента;
- 2) поглощаемое вещество концентрируется только на поверхности сорбента.

5. Поверхностно-активные вещества добавляют в цементный раствор для:

- 1) увеличения морозостойкости;
- 2) замедления схватывания;
- 3) ускорения схватывания;
- 4) получения пенобетонов.

6. Свойство твердого материала восстанавливать прежнюю форму и размер после прекращения действия сил, вызвавших деформацию, называется:

- 1) упругость;
- 2) эластичность;
- 3) адгезия;
- 4) ластичность.

7. Укажите какой группе ПАВ соответствуют вещества:

- 1) катионо-активные;
- 2) молекулярные;
- 3) анионо-активные;

- 1) спирты, карбоновые кислоты, белковые вещества;
- 2) органические азотсодержащие основания и их соли;
- 3) мыла, сульфокислоты и их соли.

8. Поверхностно-активными веществами являются:

- 1) соли;
- 2) оксиды;
- 3) неорганические кислоты;
- 4) органические кислоты.

9. Вещества, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называют:

- 1) электролитами;
- 2) поверхностно-активными;
- 3) сорбентами;
- 4) флокулянтами.

10. Твердение гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в результате поглощения ее поверхностью диоксида углерода  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 (\text{газ}) = \text{CaCO}_3 \downarrow$  является процессом:

- 1) седиментации;
- 2) адгезии;
- 3) хемосорбции;
- 4) коагуляции.

11. Агрегатное состояние, обусловленное действием сил межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) между однородными молекулами, называется:

- 1) когезия;
- 2) адгезия;
- 3) сорбция;
- 4) эффект Ребиндера.

12. Удлинение углеводородной цепи в жирных кислотах на радикал  $-\text{CH}_2-$  увеличивает способность их к адсорбции в 3,2 раза, это:

- 1) правило Траубе – Дюкло;
- 2) принцип Паули;
- 3) эффект Тиндаля;
- 4) закон Фарадея.

13. При твердении цемента происходит переход из:

- 1) кристаллического состояния в аморфное;
- 2) аморфного состояния в кристаллическое;
- 3) газообразного в кристаллическое.

14. В известковый раствор для лучшего смачивания поверхности стен используют ПАВ:

- 1) хлорид натрия;
- 2) мел;
- 3) глина;
- 4) мыльный раствор.

15. Работа, необходимая для увеличения поверхности на один квадратный сантиметр, служит мерой поверхностной энергии и называется:

- 1) адгезия;
- 2) поверхностное натяжение;
- 3) энергия Гиббса;
- 4) сорбция.

16. Для улучшения смачиваемости к цементам добавляют:

- 1) поверхностно-активные вещества;
- 2) аниониты;
- 3) неорганические соли;
- 4) катиониты.



## Глава 4

# КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

## В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

### 4.1. Особенности электронного строения атома кремния

Кремний находится в подгруппе IVA периодической системы Д. И. Менделеева. На внешнем электронном слое атома кремния находятся четыре электрона:  $s^2p^2$ , из которых  $p$ -электроны неспаренные. В возбужденном состоянии электроны внешнего слоя приобретают конфигурацию  $s^1p^3$ , т.е. все четыре электрона оказываются неспаренными.

При образовании связей с кислородом в соответствии с теорией гибридизации атомных орбиталей  $s$ - и  $p$ -электроны выравниваются по форме и энергии, образуя четыре равноценные  $sp^3$ -гибридные орбитали, образуя тетраэдр (рис. 4.1). Таким образом, основа всех силикатов — правильный тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$

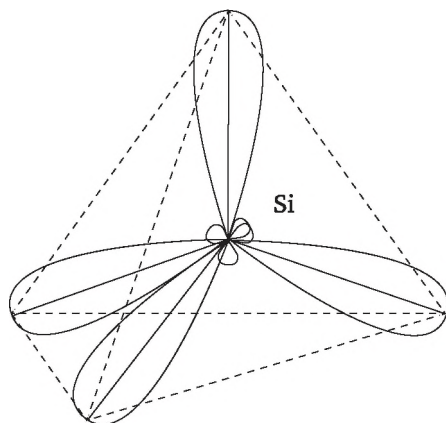


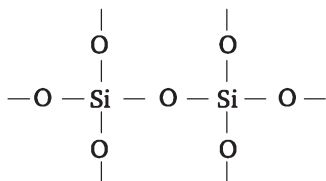
Рис. 4.1. Гибридизация атомных орбиталей кремния

### 4.2. Нахождение кремния в природе

Природный кремний состоит из трех стабильных изотопов:  $^{28}\text{Si}$  92,27%;  $^{29}\text{Si}$  4,68%;  $^{30}\text{Si}$  3,05%. По распространению на Земле кремний занимает второе место после кислорода (около 27% литосферы).

В свободном состоянии кремний в природе не встречается, но широко распространены соли кремниевых кислот — *силикаты*, образующие многие минералы (полевоы шпат  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , слюда  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , асбест  $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) и горные породы (гранит, базальт, гнейс).

Наиболее широко распространен в природе кремнезем — оксид кремния(IV). Он имеет состав  $(\text{SiO}_2)_n$  и представляет собой полимер:



Оксид кремния(IV) существует в виде различных форм: кристаллической, аморфной, стеклообразной.

Наиболее распространенной кристаллической формой кремния является кварц. Кристаллы кварца прозрачны, бесцветны (горный хрусталь) или окрашены примесями в различные цвета (аметист, агат, яшма).

Аморфный оксид кремния встречается в виде минерала опала; искусственно получают силикагель, состоящий из коллоидных частиц оксида кремния и являющийся очень хорошим адсорбентом.

Стеклообразный оксид кремния известен как кварцевое стекло. Оксиду кремния(IV) соответствует ряд кислот, состав которых выражают схематической формулой  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

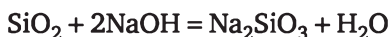
### 4.3. Оксид кремния(IV). Стекло

Оксид кремния(IV) является очень устойчивым соединением, он не растворяется в воде и проявляет слабые кислотные свойства.

1. При нагревании взаимодействует с основными оксидами:

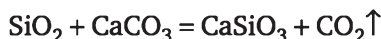


2. В обычных условиях слабо взаимодействует со щелочами, образуя силикаты:

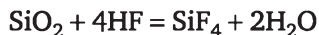


Образующаяся соль является основным компонентом жидкого стекла

3. При сплавлении с карбонатами способен вытеснить из них  $\text{CO}_2$ :



4. Из кислот на оксид кремния действует только фтороводородная кислота (эта реакция используется для травления стекла):



Оксид кремния(IV) является основой обычного и кварцевого песка. Главной природной формой кристаллического кремнезема является минерал *кварц*. Строение кварца представляет собой непрерывные трехмерные каркасы на основе кремнийкислородных мотивов  $[\text{SiO}_2]_n$ , в которых все четыре атома кислорода являются общими с атомами кислорода  $x$  соседних тетраэдров. Каждый тетраэдр соединяется тремя своими вершинами с соседними тетраэдрами — образуются бесконечные сетки (рис. 4.2).

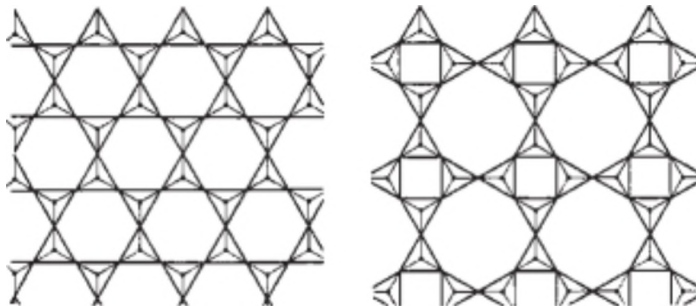
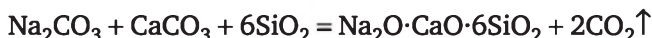


Рис. 4.2. Непрерывные трехмерные каркасы  $\text{SiO}_2$

Кварцевое стекло содержит до 99%  $\text{SiO}_2$ . Благодаря своему трехмерному каркасу кварц обладает рядом уникальных свойств: например, если раскалить сосуд из кварца, а затем резко опустить в холодную воду, то он не треснет.

**Стекла.** Обычное оконное стекло получают сплавлением соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , известняка  $\text{CaCO}_3$  и песка  $\text{SiO}_2$ :



В зависимости от добавок различают несколько типов стекол: обычные  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , термостойкие  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , хрустальные  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$

## 4.4. Кремниевые кислоты

Оксиду кремния(IV) соответствует несколько форм кислот:

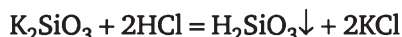
- $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — метакремниевая ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ );
- $\text{H}_4\text{SiO}_4$  — ортокремниевая ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );
- $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  — двуметакремниевая ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ );
- $\text{H}_{2y}\text{Si}_x\text{O}_{2x+y}$  — поликремниевые кислоты ( $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x > 1$ )).

Все кремниевые кислоты малорастворимы в воде, легко образуют коллоидные растворы.

Получают кремниевые кислоты косвенным путем, так как  $\text{SiO}_2$  в воде нерастворим.

#### 4.4.1. Метакремниевая кислота. Растворимое стекло

Метакремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  выпадает в виде студенистого осадка при действии кислот на ее соли:

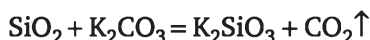
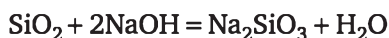


Метакремниевая кислота более слабая, чем уксусная и даже угольная. При сильном нагревании она разлагается на оксид кремния(IV) и воду.

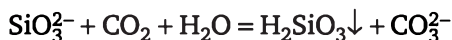
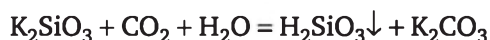


При  $100^\circ\text{C}$  золь метакремниевой кислоты переходит в мелкопористую массу — силикагель, применяемый в технике как адсорбент и носитель мелкораздробленных катализаторов.

Соли метакремниевой кислоты (метасиликаты) получают при сплавлении оксида кремния(IV) со щелочами или карбонатами щелочных металлов:

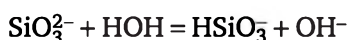
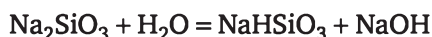


При пропускании углекислого газа через растворы силикатов происходит вытеснение из них кремниевой кислоты:



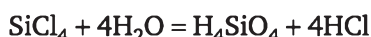
Эту реакцию можно рассматривать как качественную реакцию на силикат-ион.

Метасиликаты натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и калия  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  растворимы в воде и называются **растворимым (жидким) стеклом**. Применяют его как клеящее вещество, для пропитки тканей и древесины, изготовления огнезащитных красок. Водные растворы силикатов натрия и калия имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза:



#### 4.4.2. Ортокремниевая кислота. Цемент

Ортокремниевая кислота получается гидролизом хлорсиланов:



Ортосиликаты представляют собой соединения, в которых тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  не связаны непосредственно с другими подобными тетраэ-

драми через атомы кислорода, а соединяются через катионы металлов, входящих в структуру силикатов.

Ортосиликатами являются, например, минералы цементного клинкера: двухкальциевый силикат (белит)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; трехкальциевый силикат (алит)  $\text{CaO} \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; минералы циркон  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ , форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , гранат  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_3]_3$  и др.

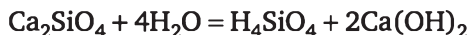
Алит получают при температуре 1300—1400°C, обжигая смесь оксида кальция с белитом с образованием трехкальциевого силиката:



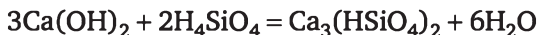
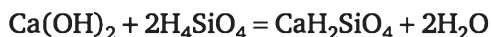
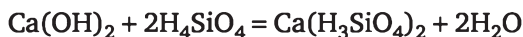
Полученная смесь минералов называется цементным клинкером:  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — белит,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — алит,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  — целит,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  — алюмоферрит.

При взаимодействии клинкера с водой протекают процессы гидролиза и гидратации. Образовавшиеся соединения способны к полимеризации, кристаллизации и образованию гелей.

Гидролиз ортосиликата кальция протекает медленно (за два месяца на 80%), и этим объясняется повышение прочности белитового цемента с годами:



Образующаяся ортокремниевая кислота частично вступает в реакцию поликонденсации, образуя полимерную сетку. Другая ее часть взаимодействует с гидроксидом кальция с образованием гидросиликатов:



Гидросиликаты представляют собой полимерные соединения с упорядоченной (кристаллы) или малоупорядоченной (гели) структурой.

## 4.5. Глины. Каолин

Каолин (белая глина) образуется в результате разрушения слюды и полевых шпатов, которые входят в состав гнейсов, гранитов, слюдистых сланцев и др. Каолины представляют собой труднорастворимые осадочные породы, основу которых составляют кристаллогидраты силикатов алюминия.

Химический состав исходного каолина на различных месторождениях колеблется в широком диапазоне:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13—35%,  $\text{SiO}_2$  47—78%;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  — 0,1—3%

**Огнеупорные глины.** В природе никогда не встречаются каолины и огнеупорные глины с составом, точно отвечающим формуле каолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 46,6%  $\text{SiO}_2$ ; 13,9%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Основные примеси в каолинах и огнеупорных глинах: свободные кремнезем и глинозем, коллоидный кремнезем, щелочные и щелочноземельные оксиды, соединения железа, титана и других металлов, органические примеси в виде углистых включений, гумусовых кислот и др. Содержание  $\text{SiO}_2$  в огнеупорных глинах и каолинах доходит до 70% и более. Кремнезем как примесь в глинах находится обычно в виде кварцевого песка, снижающего пластичность и огнеупорность глин, повышающего температуру их спекания, обуславливающего в некоторых случаях разрыхление глин при обжиге в условиях высоких температур.

Химический состав основных силикатов представлен в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**Химический состав, свойства и применение силикатов**

Название силиката	Состав	Свойства	Применение
Метасиликат натрия	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	белый цвет, мягче стекла	Клей и стекла
Метасиликат калия	$\text{K}_2\text{SiO}_3$	то же	то же
Ортосиликат натрия	$\text{Na}_4\text{SiO}_4$	—»—	—»—
Гранит	смесь кварца, полевого шпата и слюд, $\text{SiO}_2$ 70%	зернистый	Отделка, строительные материалы
Полевой шпат	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	белый	Наполнители в строительных материалах
Каолин	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	белый	Изделия из глины
Слюда	$\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$	хрупкая	Наполнитель тепло- и звукозащитных бетонов
Асбест	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_6$	белый огнеупорный	Огнеупорные материалы
Тальк	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	белый огнеупорный	Огнеупорные материалы

## Лабораторная работа

В ходе выполнений заданий студент самостоятельно осуществляет химические опыты, записывает признаки и уравнения реакций, на основании проведенных исследований делает выводы о свойствах силикатов и возможности применения их в строительстве.

### Опыт 1. Получение геля кремниевой кислоты

*Реактивы.* 25%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 1 н раствор  $\text{HCl}$ .

*Выполнение работы.* В пробирку внесите 5—6 капель раствора силиката натрия и добавьте 10 капель соляной кислоты

*Задание.* Запись данных опыта.

1. Отметьте наблюдаемые явления и зафиксируйте признаки реакции.
2. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакции получения геля кремниевой кислоты.

### Опыт 2. Растворение кремниевой кислоты в щелочах (выщелачивание стекол)

*Реактивы.*  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaOH}_{(\text{конц})}$ .

*Выполнение работы.* В пробирку с полученным гелем кремниевой кислоты из предыдущего опыта добавьте избыток концентрированной щелочи. При необходимости перемешайте палочкой.

*Задание.* Запись данных опыта.

1. Отметьте наблюдаемые явления и зафиксируйте признаки реакции.
2. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакции растворения кремниевой кислоты в щелочи.

### Опыт 3. Гидролиз силиката натрия (схватывание жидкого стекла)

*Реактивы.* 25%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , лакмус,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 н раствор.

*Выполнение работы.* В две пробирки внесите по 5—6 капель раствора силиката натрия и добавьте по капле лакмуса. Затем во вторую пробирку внесите 4—5 капель раствора хлорида аммония и оставьте на 5—10 мин.

*Задание.* Запись данных опыта.

1. Отметьте наблюдаемые явления и объясните различие в степени гидролиза силиката натрия в чистой воде и в присутствии хлорида аммония.
2. Укажите ион, который способствует появлению окраски индикатора.
3. Напишите молекулярные и ионные уравнения обоих случаев гидролиза.
4. Укажите, присутствие какого иона увеличило степень гидролиза во втором случае.
5. Приведите пример вещества, которое надо добавить, чтобы уменьшить гидролиз силиката натрия.
6. Почему  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  называют жидким стеклом и применяют для укрепления грунтов, пропитки различных материалов с целью придания им водонепроницаемости и огнестойкости?

### Опыт 4. Получение малорастворимых солей кремниевой кислоты

*Реактивы.*  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  25%-ный раствор; растворы  $\text{CuSO}_4$  1 н,  $\text{CaCl}_2$  1 н,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  1 н,  $\text{FeCl}_3$  1 н.



**Выполнение работы.** В четыре пробирки внесите по 3—5 капель растворов солей: в первую — хлорида кальция, во вторую — нитрата кобальта(II), в третью — хлорида железа(III) и в четвертую — сульфата меди(II). Добавьте в каждую пробирку по 2—3 капли раствора силиката натрия.

**Задание.** Запись данных опыта.

1. Отметьте цвета получившихся осадков.
2. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

## Типовые расчеты

Состав минерала природного происхождения можно выразить формулой  $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{14}$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV).

**Решение.**

1. Запишем формулу природного минерала в виде оксидов элементов, находящихся в его составе:



2. Найдем молярную массу минерала и оксида кремния:

$$\begin{aligned} M(\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{14}) &= 2 \cdot A(\text{Ca}) + 4 \cdot A(\text{Al}) + 3 \cdot A(\text{Si}) + 14 \cdot A(\text{O}) = \\ &= 2 \cdot 40 + 4 \cdot 27 + 3 \cdot 28 + 14 \cdot 16 = 496 \text{ г/моль}; \end{aligned}$$

$$M(\text{SiO}_2) = 28 + 16 \cdot 2 = 60 \text{ г/моль}.$$

3. Найдем массовую долю оксида кремния в минерале, учитывая что в нем содержится 3 молекулы  $\text{SiO}_2$ :

$$\omega(\text{SiO}_2) = 3 \cdot M(\text{SiO}_2) / M(\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{14}) = 60 \cdot 3 / 496 = 0,36 \text{ или } 36 \text{ \%}.$$

**Ответ:** содержание оксида кремния в минерале 36%.

## Задания для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Природные соединения кремния: кварц, каолины.
2. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза силиката калия.
3. Состав полевого шпата можно выразить формулой  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Определите массовую долю оксида кремния(IV) в минерале.

### Вариант 2

1. Состав талька можно выразить формулой  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV) в тальке.

2. Напишите уравнения реакций, протекающих при прокаливании:
  - а) песка и соды;
  - б) песка и едкого натра.
3. Что такое кварц? Каковы свойства кварцевого стекла? Где оно применяется?

### Вариант 3

1. Состав слюды можно выразить формулой  $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV) в слюде.
2. Напишите уравнение гидролиза  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . Как изменяется степень гидролиза  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  при добавлении к раствору кислоты?
3. Жидкое стекло: состав, свойства, области применения.

### Вариант 4

1. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза силиката натрия, укажите при этом реакцию среды.
2. Состав каолина можно выразить формулой  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV) в каолине.
3. Кварцевое стекло: состав и свойства.

### Вариант 5

1. Состав минерала альбита можно выразить формулой  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV) в альбите.
2. В виде каких соединений находится кремний в природе? Приведите примеры природных силикатов.
3. Напишите уравнение реакций взаимодействия силицида магния с водой в ионно-молекулярном виде.

### Вариант 6

1. Состав минерала окерманита можно выразить формулой  $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV) в окерманите.
2. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза ортосиликата кальция.
3. Охарактеризуйте свойства метакремниевой кислоты и применение ее солей в строительстве, составив соответствующие уравнения реакций.

### Вариант 7

1. Состав минерала ранкинита можно выразить формулой  $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV).
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при прокаливании смесей:
  - а) поташа и кремниевой кислоты;
  - б) кремнезема и гашеной извести.
3. Укажите состав цементного клинкера. К какому типу силикатов относятся его компоненты?

### Вариант 8

1. Состав гидрата минерала трехкальциевого силиката можно выразить формулой  $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$ . Определите массовую долю оксида кремния(IV).

2. Обычное стекло содержит 13% оксида натрия, 11,7% оксида кальция и 75,3% оксида кремния(IV). Выразите состав стекла формулой в виде соединения оксидов.

3. Охарактеризуйте химические свойства оксида кремния(IV), его отношение к воде, кислотам и щелочам.

### Вариант 9

1. Состав минерала волластонита можно выразить формулой  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV).

2. Напишите уравнения реакций получения метакремниевой кислоты в молекулярном и ионном виде. Как диссоциирует кремниевая кислота? Напишите выражение константы диссоциации по первой ступени.

3. Укажите состав основных видов стекол. Какие из них применяются в строительстве?

### Вариант 10

1. Состав минерала берилла можно выразить формулой  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV).

2. Какова общая формула поликремниевых кислот? Назовите их важнейшие для строительства соединения.

3. Напишите все возможные уравнения реакции взаимодействия гидроксида кальция и ортокремниевой кислоты.

### Вариант 11

1. Состав минерала кордиерита можно выразить формулой  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV).

2. Укажите формулу огнеупорной глины, где она применяется в строительстве.

3. Напишите все возможные уравнения реакции взаимодействия гидроксида кальция и метакремниевой кислоты.

### Вариант 12

1. Состав минерала диопсида можно выразить формулой  $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV).

2. Напишите уравнение реакций взаимодействия силицида магния:

а) с соляной кислотой;

б) с раствором едкого натрия.

3. Укажите состав каолинитов и области их применения.

### Вариант 13

1. Состав минерала граната можно выразить формулой  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV).

2. Предложите два способа получения метасиликата натрия. Запишите уравнения реакций.

3. Перечислите основные поликремниевые кислоты. В каких отраслях строительства применяются соли этих кислот?

### Вариант 14

1. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза ортосиликата алюминия.
2. Укажите состав жидкого стекла. Где его применяют в строительном деле?
3. Состав минерала асбеста можно выразить формулой  $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3$ . Определите массовую долю оксида кремния(IV) в асбесте.

### Вариант 15

1. Состав минерала анорита можно выразить формулой  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . Выразите состав минерала в виде соответствующих оксидов и определите массовую долю оксида кремния(IV) в анорите.
2. Что такое силикагель и где он применяется?
3. Напишите возможные уравнения реакций оксида кремния(IV) с водой, оксидом калия, карбонатом натрия.

### Тесты

1. Ортокремниевая кислота имеет формулу:
  - 1)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ;
  - 2)  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ;
  - 3)  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ;
  - 4)  $\text{H}_{2y}\text{Si}_x\text{O}_{2x+y}$ .
2. Вещество с формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  называется:
  - 1) каолинит;
  - 2) асбест;
  - 3) тальк;
  - 4) цементный клинкер.
3. К огнеупорным веществам можно отнести:
  - 1) метасиликат натрия;
  - 2) асбест;
  - 3) ортосиликат кальция;
  - 4) тальк.
4. Клей получают из:
  - 1) ортокремниевой кислоты;
  - 2) метасиликата натрия;
  - 3) асбеста;
  - 4) каолина.
5. Укажите оксиды, входящие в состав глины:
  - 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
  - 2)  $\text{SiO}_2$ ;
  - 3)  $\text{CO}_2$ ;
  - 4)  $\text{PbO}$ .
6. Состав хрусталя от оконного стекла отличает добавка:
  - 1)  $\text{CaO}$ ;
  - 2)  $\text{SiO}_2$ ;
  - 3)  $\text{PbO}$ ;
  - 4)  $\text{Na}_2\text{O}$ .
7. Укажите состав, соответствующий компонентам цементного клинкера:
  - 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
  - 2)  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;

3)  $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_6$ ;

4)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}]_3$ .

8. При гидролизе ортосиликата pH среды:

1) больше 7;

2) меньше 7;

3) равно 7.

9. Гидролиз силиката натрия можно уменьшить добавлением:

1) кислоты;

2) воды;

3) щелочи;

4) гипса.

10. С какими веществами не будет реагировать  $\text{SiO}_2$ :

1)  $\text{H}_2\text{O}$ ;

2)  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;

3)  $\text{NaOH}$ ;

4)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

11. Укажите продукты гидролиза ортосиликата кальция, входящего в состав цементного клинкера:

1)  $\text{CaCO}_3$ ;

2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

3)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ;

4)  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

12. В тетраэдре  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  кремний находится в состоянии гибридизации:

1)  $sp$ ;

2)  $sp^2$ ;

3)  $sp^3$ ;

4)  $spd^2$ .

13. В состав оконного стекла входят оксиды:

1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

2)  $\text{SiO}_2$ ;

3)  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

4)  $\text{PbO}$ .

14. Укажите продукты гидролиза жидкого стекла:

1)  $\text{NaOH}$ ;

2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

3)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ;

4)  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

15. Окраска фенолфталеина в растворе жидкого стекла:

1) бесцветная;

2) желтая;

3) синяя;

4) малиновая.

## Глава 5

# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Минеральными вяжущими веществами называются материалы, которые при смешивании с водой способны переходить из жидкого или тестообразного состояния в камневидное.

По условиям твердения и водостойкости продуктов твердения неорганические вяжущие вещества делят на воздушные и гидравлические. К воздушным относятся вяжущие вещества, которые после затворения водой твердеют и сохраняют прочность только на воздухе. Гидравлические вяжущие вещества после замешивания с водой и начального твердения на воздухе в дальнейшем могут твердеть и под водой, набирая при этом прочность.

Вяжущие материалы, полученные искусственным обжигом природных минералов, начали использовать в строительстве еще в глубокой древности. Воздушную известь и гипс применяли в Древнем Египте при строительстве пирамид. На Руси вяжущие строительные материалы начали использовать в X в., на известковом растворе сложены стены Московского кремля (XV в.). Гидравлические вяжущие — гидравлическая известь и романцемент — появились в XVIII в. Способ получения портландцемента был описан Е. Г. Челиевым (1817—1825 гг.). Однако его открытие часто приписывают англичанину Д. Аспдину, который за схожесть с камнем запатентовал это название. На самом деле англичанин не спекал полностью смесь извести с глиной, и его цемент был подобен романцементу.

Современная теория твердения вяжущих веществ, обобщившая все предшествующие, была предложена в 1923 г. академиком А. А. Байковым. Согласно его теории, твердение — это сложный физико-химический процесс, состоящий из нескольких стадий.

Первая стадия — затворение водой и образование пластичного теста. На этой стадии протекают процессы гидратации и гидролиза, в результате которых возникают пересыщенные растворы.

Вторая стадия — схватывание, за счет кристаллизации продуктов гидратации, образующихся на первой стадии, и образования коллоидально-дисперсной фазы.

Третья стадия — твердение, в процессе которого нарастает механическая прочность за счет полимеризации, перекристаллизации мелких кристаллов и упрочнения гелей.

## 5.1. Воздушные вяжущие вещества

К воздушным вяжущим веществам относятся:

1. гипсовые —  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4$  — ангидрит;
2. известковые —  $\text{CaO}$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
3. магнезиальные —  $\text{MgO}$ ;  $\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ ;
4. растворимое стекло —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ .

### 5.1.1. Гипсовые вяжущие вещества

Сырьем для производства гипсовых вяжущих веществ служит природный гипс —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также породы, содержащие смесь глины с гипсом. Получение гипсовых вяжущих веществ основано на способности двуводного гипса дегидратироваться:



Получаемые при обжиге безводный и полуводный гипс ( $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) при взаимодействии с водой схватываются и твердеют на воздухе. По условиям обжига, схватывания и твердения гипсовые вяжущие вещества делят на две группы: низко- и высокообжиговые (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Виды гипсовых вяжущих

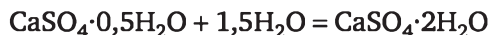
Наименование	Температура получения, °С	Период схватывания, ч
Низкообжиговые		
Строительный гипс CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O, β-модификация	140—170	0,5—0,05
Высокопрочный гипс CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O, α-модификация	125	
Высокообжиговые		
Ангидритовые CaSO <sub>4</sub>	600—700	0,5—24
Эстрих-гипс CaSO <sub>4</sub> +CaO	450—750	

### Твердение гипсовых вяжущих

По теории А. А. Байкова процессы твердения полуводного гипса, а также других минеральных вяжущих, образующих гидратные соединения, делятся на три периода.

В первом периоде, начинающемся с момента смешения гипса с водой, растворяется полуводный гипс и образуется его насыщенный раствор. При смешивании гипса с водой идет процесс гидратации:





Во втором периоде вода взаимодействует с полуводным гипсом с присоединением ее к твердому веществу. Это приводит к образованию двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в виде высокодисперсных кристаллических частичек и образованию коллоидной массы в виде геля.

Образующийся двуводный гипс ввиду малой растворимости быстро насыщает раствор, который вскоре становится пересыщенным и переходит в коллоидное состояние. Появление новых порций двуводного гипса вызывает процесс кристаллизации, происходит схватывание, срастание кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  между собой.

В третьем периоде частички двугидрата коллоидных размеров перекристаллизуются с образованием более крупных кристаллов, что сопровождается твердением системы и ростом ее прочности. В качестве замедлителей схватывания используют столярный клей, сульфитно-спиртовую барду, которые за счет адсорбции образуют на поверхности гипса защитную пленку, препятствующую гидратации гипса. В качестве ускорителей схватывания применяют молотый природный гипс, служащий центрами кристаллизации, или поваренную соль ( $\text{NaCl}$ ), повышающую растворимость гипса в воде.

Гипсовые вяжущие вещества твердеют только на воздухе, в сухих условиях. После полного высушивания рост прочности гипсовых изделий прекращается.

### 5.1.2. Известковые вяжущие вещества

Известковые вяжущие вещества классифицируют по составу и температуре обжига исходного сырья (табл. 5.2).

Сырьем для производства известковых вяжущих служат карбонатные породы (известняк, мел, ракушечник) содержащие до 8% глины. Процесс производства заключается в подготовке и обжиге сырья.

При 1000—1200°C получают комовую известь, которая не обладает вяжущими свойствами:



Сначала обжигается карбонат магния:



Поэтому оксид магния всегда присутствует в виде примеси в извести. Глинистые примеси также подвергаются обжигу с образованием оксидов алюминия и кремния. К концу обжига образуются метаалюминат кальция  $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$  и ортосиликат кальция  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . В случае, когда алюминат и силикат кальция составляют более 10%, получают гидравлическую известь, которая относится к гидравлическим вяжущим.

Для придания комовой извести вяжущих свойств ее измельчают на мельницах (негашеная молотая известь), или гасят водой — полу-

чают гашеную известь. Гашеная известь используется в виде известкового теста (его готовят на строительных площадках) и пушонки (получают на заводах в специальных гидраторах).

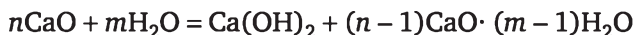
Таблица 5.2

**Виды известковых вяжущих**

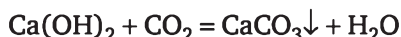
Наименование	Сырье	Температура обжига, °C	Состав вяжущих
Негашеная комовая известь	$\text{CaCO}_3$	1100	$\text{CaO}$
Воздушная строительная известь	$\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$	1000–1200	$\text{CaO}+\text{MgO}$ (95%), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2, \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
Гашеная известь (пушонка)	$\text{CaCO}_3$	1200	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Гидравлическая известь	$\text{CaCO}_3$ + глина, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1300	$5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}\cdot\text{MgO}$

**Твердение извести**

Негашеная молотая известь, растворяясь в воде, образует насыщенный раствор гидроксида кальция:



Гашеная известь твердеет в результате испарения воды и кристаллизации гидроксида кальция. Наряду с этим идет процесс карбонизации:



Образующийся на поверхности карбонат кальция препятствует дальнейшему процессу карбонизации, замедляет испарение воды и тормозит процесс твердения извести.

При затворении известкового вяжущего можно выделить два процесса:

- 1) образование гидроксида кальция;
- 2) гидратацию оксида кальция ( $\text{CaO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), сопровождающуюся выделением большого количества тепла.

Твердение обусловлено:

- 1) образованием пересыщенного раствора гидроксида кальция;
- 2) кристаллизацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
- 3) карбонизацией.

Добавка песка улучшает доступ  $\text{CO}_2$  в толщу раствора, что способствует кристаллизации и твердению. С течением времени процесс кристаллизации сопровождается срастанием кристаллов, перекристаллизацией и упрочнением структуры. Необходимо отметить, что нега-

шенная известь твердеет значительно быстрее, чем гашеная, и изделия из нее обладают более высокой плотностью и водостойкостью.

### 5.1.3. Магнезиальные вяжущие вещества

Магнезиальные вяжущие вещества получают путем обжига магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ) или доломита ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ). Разложение магнезита начинается при  $400^\circ\text{C}$ :



При  $900\text{—}1000^\circ\text{C}$  протекает процесс спекания, а при температуре выше  $1500^\circ\text{C}$  образуется обожженный спекшийся магнезит, используемый, как огнеупорный материал.

В зависимости от исходного сырья различают каустический магнезит ( $\text{MgO}$ ), полученный при обжиге магнезита, и каустический доломит ( $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ ), полученный при обжиге природного доломита.

#### Твердение магнезиальных вяжущих

Магнезиальные вяжущие затворяют растворами солей хлорида и сульфата магния:



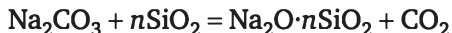
При затворении идет процесс гидролиза с образованием основных солей, обладающих вяжущими свойствами. Твердение магнезиального вяжущего обусловлено процессами дегидратации и, в дальнейшем, полимеризации. Длинные цепи образуются благодаря ковалентным связям  $\text{—O—Mg—O—Mg—}$ . Эти цепи ограничены гидроксильными группами и, что особенно важно — атомами хлора, которые обладают свойством связывать атомы Mg, Zn, Be, Al, образуя мостиковые связи ( $\text{—Mg—Cl—Mg—}$ ). Сочетание ковалентных и мостиковых связей обуславливает высокую прочность магнезиальных цементов за счет дегидратации и дальнейшей полимеризации:



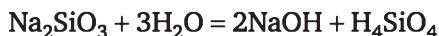
Схватывание магнезиального цемента начинается через 6—10 минут и заканчивается через 6—8 часов. Твердение магнезиальных цементов сопровождается значительным изменением объема твердеющей массы, что приводит к растрескиванию цементного камня. Это происходит по причине спонтанного процесса гидратации и полимеризации. Введение в магнезиальную смесь соединений цинка замедляет процессы кристаллизации магнезиального цемента и предотвращает растрескивание камня. Магнезиальные цементы применяются для изоляции высокоминерализованных пластовых вод при строительстве скважин.

#### 5.1.4. Растворимое стекло. Кислотоупорный кварцевый цемент

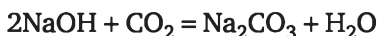
Растворимое стекло получают при спекании кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с  $\text{SiO}_2$ :



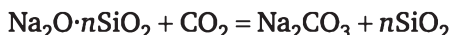
Жидкое стекло представляет собой коллоидную систему силиката натрия или калия, содержащую до 50—70% воды. В результате гидролиза силиката натрия образуется гель ортокремневой кислоты, обладающий вяжущими свойствами:



По мере испарения жидкой фазы концентрация коллоидного раствора кислоты повышается, он коагулирует и уплотняется. Углекислый газ воздуха нейтрализует щелочную среду:



Это способствует коагуляции и более быстрому затвердеванию раствора стекла:



Ускорителями сроков схватывания жидкого стекла являются добавки кремнефтористого натрия, который в избытке воды гидролизуетс:



Фторид натрия малорастворим в воде, поэтому процесс гидролиза силикатов натрия и калия и выделение геля ортокремневой кислоты (вяжущего вещества) ускоряется, что приводит к быстрому твердению системы. Смесь тонкоизмельченного кварцевого песка и кремнефтористого натрия затворяют водным раствором силиката натрия ( $\rho = 1.35 \text{ г/см}^3$ ), взятым в количестве 25—30% от массы песка. Содержание  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в смеси должно находиться в пределах 10—15% от массы силиката натрия.

В зависимости от назначения кислотоупорный кварцевый кремнефторный цемент может быть двух типов:

- 1) предназначенный для кислотоупорных замазок;
- 2) предназначенный для растворов и бетонов.

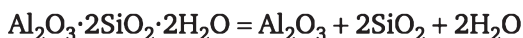
В цементе первого типа количество  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  должно быть  $4 \pm 0,5\%$ , а в цементе второго типа —  $8 \pm 0,5\%$  по массе. Цемент второго типа при приготовлении растворов затворяют натриевым жидким стеклом. Начало и конец схватывания должны наступать для цемента первого типа не ранее 40 мин и не позже 8 ч, а для цемента второго типа — 20 мин и 8 ч соответственно. Кислотостойкость обоих типов определяется кипячением порошка в кислоте, при этом потери в массе не должны

превышать 7%. Прочность образовавшегося из цемента камня при хранении на воздухе и кипячении в растворе серной кислоты должна быть не менее 2 МПа. Предел прочности на сжатие для камня из кислотоупорного цемента ГОСТом не предусматривается. При оптимальном подборе исходных материалов получают бетоны с прочностью на сжатие 30—40 МПа.

## 5.2. Гидравлические вяжущие вещества

К гидравлическим вяжущим веществам относятся гидравлическая известь и различные цементы (портландцемент, пуццолановый и глиноземистый). Вяжущие свойства этой группы веществ обусловлены наличием в их составе ортосиликатов, алюминатов и ферритов кальция:  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$ .

Химический состав цемента находится в следующих пределах:  $\text{CaO}$  — 62—68%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 4—9%,  $\text{SiO}_2$  — 18—26%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,3—6%. В качестве сырья используют смесь известняка и глинистых пород или природные мергели, которые по химическому составу удовлетворяют требованиям, предъявляемым сырью. Сырьевая смесь подвергается термообработке в специальных вращающихся печах. При этом при 500°C сырьевая смесь спекается в комья, а при 550—800°C алюмосиликаты глины разлагаются и структура сильно разрыхляется:



При 900—1000°C происходит разложение карбоната кальция:



При 1200—1300°C получают искусственные минералы: двухкальциевый силикат (белит) —  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , трехкальциевый алюминат —  $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ , четырехкальциевый алюмоферрит —  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

При более высоких температурах (1300—1400°C) обжигаемая смесь частично расплавляется и избыточный оксид кальция взаимодействует с белитом с образованием трехкальциевого силиката:



Полученная смесь минералов называется клинкером:

- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — белит;
- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — алит;
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  — целит;
- $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  — алюмоферрит.

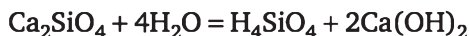
В специальных устройствах-холодильниках клинкер быстро охлаждается, что предотвращает образование в нем крупных кристаллов. Остывший клинкер измельчают в тонкий порошок на шаровых мельницах. При размоле добавляют 5% гипса для регулирования процессов

схватывания и до 15% гидравлических добавок (трепел, диатомит, природный кремнезем).

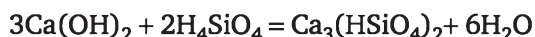
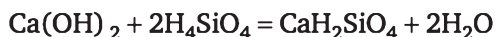
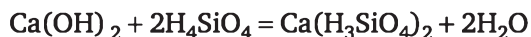
### Твердение портландцемента

При взаимодействии клинкера с водой протекают процессы гидролиза и гидратации. Образовавшиеся соединения способны к полимеризации, кристаллизации и образованию гелей.

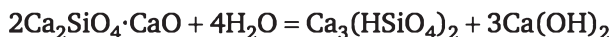
Гидролиз ортосиликата кальция протекает медленно (за два месяца на 80%), этим объясняется повышение прочности белитового цемента с годами:



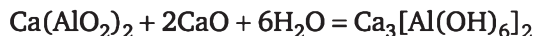
Образующаяся ортокремневая кислота частично вступает в реакцию поликонденсации, образуя полимерную сетку. Другая ее часть взаимодействует с гидроксидом кальция с образованием гидросиликатов:



Гидросиликаты представляют собой полимерные соединения с упорядоченной (кристаллы) и малоупорядоченной (гели) структурой. Гидролиз трехкальциевого силиката протекает быстрее, что обусловлено избыточным содержанием оксида кальция:



Одновременно с образованием гидросиликата кальция идет процесс гидратации избыточной извести, сопровождающийся выделением тепла, что вызывает усиленное испарение воды, и процесс кристаллизации гидроксидов и гидросиликатов ускоряется. Трехкальциевый алюминат также ускоряет процесс схватывания цементного камня:



Избыточное содержание оксидов кальция и алюминия обуславливает высокую гидратируемость алюмината, повышенную экзотермию, что вызывает быстрое схватывание и неравномерность изменения объема. Поэтому высокоалюминатный цемент нельзя использовать при строительстве массивных сооружений. Кроме того, цементный камень из него обладает низкой прочностью.

## 5.3. Коррозия бетонов и методы защиты

Бетонные и железобетонные конструкции характеризуются не только механической прочностью, но и устойчивостью к воздействию агрессивной среды.



Различные виды цементов характеризуются различной стойкостью к воздействию тех или иных агрессивных факторов. Например, цементы с низким содержанием алюминатов кальция характеризуются повышенной стойкостью к действию гипса и других сульфатов и поэтому называются сульфатостойкими. Пуццолановые же цементы отличаются повышенной водоустойчивостью, так как продукты твердения этих цементов труднорастворимы в воде. Поэтому выбирать цементы для бетонов необходимо с учетом не только их прочностных показателей, но и с учетом стойкости к воздействию тех агрессивных сред, в которых должны работать бетонные конструкции.

Коррозионные процессы, протекающие в бетоне под действием водной среды подразделяют на три группы:

**Коррозия 1 вида.** К этому виду относятся коррозионные процессы, протекающие в бетоне под действием воды с малой временной жесткостью. При этом некоторые составляющие цементного камня растворяются в воде и выносятся при ее фильтрации сквозь толщу бетона.

**Коррозия 2 вида** — это процессы, развивающиеся в бетоне под действием вод, содержащих агрессивные вещества, вступающие с цементным камнем в химическое взаимодействие (кислоты, агрессивные газы, магниезиальные соли). Образующиеся продукты взаимодействия химического реагента с цементным камнем либо легко растворимы водой и выносятся из сферы взаимодействия, либо выделяются на месте реакции в виде аморфных масс, не обладающих вяжущими свойствами.

**Коррозия 3 вида** объединяет процессы коррозии, вызванные обменными реакциями с составляющими цементного камня, дающими продукты, которые за счет своей кристаллизации в порах и капиллярах разрушают цементный камень.

Различают следующие виды коррозии бетона под действием природных вод:

- 1) коррозия *выщелачивания*, вызываемая растворением оксида кальция, содержащегося в цементном камне и удалении его из бетона;
- 2) *кислотная* коррозия — результат действия воды при значениях показателя  $\text{pH} < 7$ ;
- 3) *углекислотная* коррозия является частным случаем кислотной коррозии.
- 4) *сульфатная* коррозия подразделяется на:
  - а) сульфатно-алюминатную, вызываемую сульфат-ионами при их концентрации более 300 мг/л,
  - б) гипсовую, которая происходит под действием воды, содержащей большое количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;
- 5) *магнезиальная* коррозия делится на:
  - а) собственно магнезиальную при отсутствии сульфат-ионов,
  - б) сульфатно-магнезиальную, обусловленную совместным действием ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Все эти виды коррозии возникают в результате действия не только природных, но и промышленных и бытовых сточных вод. Бетонные



сооружения подвергаются и другим разнообразным видам коррозии (действием щелочей, растительных жиров, углеводов, спиртов фенолов), что необходимо учитывать при использовании бетонов по назначению.

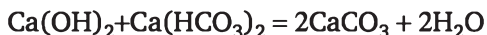
**Коррозия выщелачивания.** Этот вид коррозии цементного камня обуславливается тем, что гидратные составляющие цементного камня (в первую очередь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) в какой-то мере растворяются в воде. Содержание его в цементном камне через 1—3 месяца достигает 10—15% в пересчете на  $\text{CaO}$ , растворимость его при обычных температурах — 1,3 г/л. Растворимость гидросиликатов и гидроалюминатов кальция значительно меньше. Поэтому при действии на бетонный камень воды сначала растворяется оксид кальция, что сопровождается нарушением структуры камня и уменьшением плотности его упаковки.

После вымывания свободного гидроксида кальция и уменьшения его концентрации в фильтрующей через бетон воде до значения менее 1,1 г/л начинается разложение трехкальцевого гидросиликата ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) с выделением из него гидрата окиси кальция.

При длительном воздействии мягких вод на цементный камень и бетон возможно полное вымывание гидроксида кальция с разложением остальных гидратных новообразований до аморфных рыхлых гидратов, кремнезема, глинозема. Но даже частичное вымывание гидроксида кальция приводит к значительному снижению прочности цементного камня. Так по данным В. М. Москвина выщелачивание  $\text{CaO}$  из цементного раствора в количестве 15—30% (от общего его содержания в цементе) сопровождается снижением прочности камня на 40—50%.

Выщелачивающее действие воды зависит от наличия в ней различных растворенных веществ. Наиболее интенсивно растворяется гидроксид кальция в мягкой воде, а растворимые в воде гидрокарбонаты кальция и магния ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ) снижают растворимость гидроксида кальция.

При высокой временной жесткости воды в цементном камне может образоваться малорастворимый карбонат кальция, повышающий плотность и устойчивость цементного камня к разрушению.



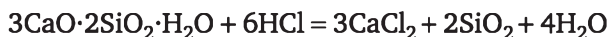
Присутствие в водном растворе хлоридов и сульфатов натрия и калия повышает растворимость гидроксида кальция и способствует коррозионному разрушению цементного камня.

**Кислотная коррозия.** Эта коррозия возникает под действием различных неорганических и органических кислот, вступающих в химическое взаимодействие с гидросиликатом кальция, а также с другими составляющими цементного камня. Так как цемент характеризуется химической основностью (отношение суммы масс основных оксидов к сумме масс кислотных оксидов), то способен энергично взаимодей-

ствовать не только с кислотами, но и с такими солями, как  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и другими, которые при гидролизе образуют кислоты.

При взаимодействии той или иной кислоты с цементным камнем образуется кальциевая соль и аморфная масса из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и др.

Например, воздействие соляной кислоты на трехкальциевый гидросиликат, основной минерал цементного камня, можно записать в следующем виде:

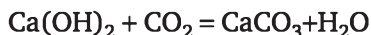


Образовавшиеся продукты реакции (растворимые в воде) выносятся водой из бетона, а нерастворимые ( $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) остаются в цементном камне.

Отрицательное воздействие кислых вод на бетон становится заметным при  $\text{pH} < 4,0$ .

Защищать бетоны от воздействия кислых вод очень трудно. Поэтому бетоны, предназначенные для службы в агрессивной среде, изготавливают из специальных кислотостойких цементов.

**Углекислая коррозия.** Такая коррозия развивается при действии на цементный камень воды, содержащей углекислый газ. При этом вначале идет реакция между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  цемента и углекислотой с образованием малорастворимого карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ):



Дальнейшее воздействие на цемент угольной кислоты приводит к образованию растворимого гидрокарбоната:



**Сульфатоалюминатная коррозия** — это разновидность сульфатной коррозии. Она возникает при действии на портландцементный камень и бетонные сооружения вод, содержащих более 300 мг/л сульфатных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и ионов хлора менее 1 г/л. Изготовление бетона на сульфатостойком портландцементе резко повышает его стойкость к указанной коррозии.

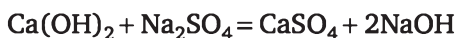
Коррозия бетонов под действием природных и промышленных вод, содержащих растворимые сульфаты натрия, кальция и магния, встречается довольно часто. Сульфато-алюминатная коррозия является причиной взаимодействия гипса с высокоосновными алюминатами кальция, содержащимися в цементном камне.

Процесс разрушения идет по схеме



Образование гидросульфоалюмината кальция (этtringита) сопровождается значительным увеличением объема, что приводит к росту внутренних напряжений и растрескиванию цементного камня. Если

в агрессивном растворе содержится сульфат натрия, то он взаимодействует с гидроксидом кальция цементного камня по схеме:

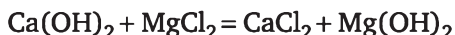


Из образовавшегося гипса  $\text{CaSO}_4$  и алюмината кальция образуется этtringит, что сопровождается разрушением камня. Важно обратить внимание на то, что этtringит образуется только при наличии четырех- или трехкальциевого алюмината, устойчивых при концентрациях гидроксида кальция в водном растворе не ниже 0,4—0,46 г/л (считая на  $\text{CaO}$ ). При более низких концентрациях  $\text{Ca(OH)}_2$  в растворе образование этtringита не происходит. На этом основано защитное действие активных минеральных (пуццолановых) добавок, которые вводят в портландцементы для предотвращения сульфатноалюминатной коррозии.

Активный кремнезем добавок вступает в реакцию с гидроксидом кальция, выделяющимся из трех- и двухкальцевого силикатов во время их взаимодействия с водой при твердении цемента, с образованием гидросиликатов ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

На степень агрессивности сульфатов существенное влияние оказывает присутствие в растворе хлоридов натрия и кальция, которые оказывают защитное действие против коррозии.

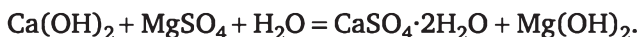
**Магнезиальная коррозия.** Эта коррозия вызывается солями магния за счет обменных процессов, приводящих к образованию хорошо растворимых солей кальция. В этом случае гидроксид кальция цементного камня вступает в реакцию с хлоридом магния по схеме



Так как гидроксид магния плохо растворяется в воде, то реакция взаимодействия гидроксида кальция идет до конца, до полного израсходования  $\text{Ca(OH)}_2$  и перехода его в растворимые соли, которые вымываются из бетона. Гидроксид магния представляет собой аморфную массу, не обладающую вяжущими свойствами.

Под действием солей магния происходит разложение гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Все это сопровождается разрушением бетона. Коррозия цемента под действием хлорида магния становится значительной, если концентрация его в воде превышает 1,5—2%.

При содержании ионов  $\text{Mg}$  менее 500 мг/л вода считается неагрессивной. Сульфатно-магнезиальная коррозия представляет собой взаимодействие сульфата магния с гидроксидом кальция цементного камня, в этом случае осуществляется реакция:



Образование рыхлых масс двуводного гипса и гидроксида магния отрицательно сказывается на прочностных характеристиках бетона.

Особенно сильное коррозирующее влияние на цементный камень оказывают водные растворы, содержащие более 0,5—0,7%  $\text{MgSO}_4$ .

По своему коррозионному воздействию на цементный камень близки к сульфату магния сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , а сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  по агрессивности превосходит сульфат магния. Если бетоны на сульфатно-шлаковом цементе достаточно устойчивы против 2%-ных растворов  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , то коррозия этих бетонов под действием  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  возникает уже при концентрации 0,5%.

Влияние на цементный камень хлоридов натрия, калия и кальция при умеренных концентрациях не сказывается отрицательно на прочности цементного камня, однако растворы  $\text{CaCl}_2$  высокой концентрации вызывают коррозионное разрушение цементного камня.

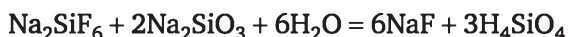
Все хлориды помимо разрушения цементного камня вызывают коррозию стальной арматуры бетона. Растворы  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  при концентрациях до 5% заметно не снижают прочность цементного камня, поэтому считается, что растворы щелочей не вызывают коррозионного разрушения бетона.

Коррозионная стойкость цементов против коррозионного действия агрессивных растворов солей и кислот оценивается по коэффициенту стойкости (КС). Коэффициент стойкости — это отношение величины прочности образцов твердевших в агрессивной среде, к величине прочности образцов цементного камня, твердевших в водопроводной воде.

Цемент признается коррозионно-устойчивым, если коэффициент стойкости  $\text{КС} = 0,8—0,95$ .

Кислотоупорный кварцевый цемент представляет собой тонко измельченную смесь кварцевого песка и кремнефтористого натрия, затворенную водным раствором силиката натрия или калия. В результате физико-химических процессов между растворимым стеклом и кремнефтористым натрием смесь постепенно превращается в камень, способный противостоять действию большинства минеральных кислот. Но при постоянном действии воды бетоны на этом цементе разрушаются.

Кремнефтористый натрий существенно ускоряет процесс твердения кислотостойкого цемента. Это объясняется взаимодействием его с силикатом натрия в водном растворе по схеме



В результате реакции образуется ортокремневая кислота, представляющая собой клеящий гель, что приводит к быстрому твердению системы.

Смесь тонко измельченного кварцевого песка и кремнефтористого натрия затворяют водным раствором силиката натрия плотностью 1,35 взятым в количестве 25–30% от массы растворимого стекла.

Основное достоинство и принципиальное отличие кислотоупорного цемента от других минеральных вяжущих — его способность сопротивляться действию минеральных кислот за исключением фтористо-водо-

родной и кремнефтористо-водородной кислот. При этом с повышением концентрации кислот коррозионная устойчивость цемента возрастает, что объясняется отсутствием в них воды, от которой кислотоупорный цемент разрушается.

Для повышения кислотостойкости кислотоупорных бетонов их поверхность обрабатывают разбавленными растворами соляной или серной кислот, а также растворами хлоридов кальция и магния, продукты взаимодействия которых с цементом кольматируют поровое пространство бетона и делают его более водостойким.

Применять бетон из кислотоупорного цемента, затворенного на жидком стекле, нельзя как в щелочной среде, так и в водной. Не допускается применение такого бетона и в условиях низких температур (ниже  $-20^{\circ}\text{C}$ ).

## 5.4. Добавки к бетонам

Добавки используют для управления технологическими параметрами строительных материалов и регулирования их свойств. Вид добавок и их количество зависят от области применения бетонов. По дозам внесения добавок выделяют 5 основных групп (табл. 5.3).

Самую большую часть бетонных смесей составляют наполнители. Наполнителями (заполнителями) для бетонов являются смеси минеральных зерен природного или искусственного происхождения, размеры которых регламентируются целями применения строительных материалов. В бетоне эти зерна скрепляются вяжущим веществом, образуя прочное камневидное тело. Мелким заполнителем является песок. Природный песок может быть представлен по минеральному составу кварцевым, полевошпатным, карбонатным. Наиболее лучшими качествами для производства обладает кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ . Допустимо использование искусственных песков, получаемых дроблением горных пород или отходами металлургического производства. При производстве бетонов рекомендуется использовать крупный (2,5—3,0 мм) и средний (2,0—2,5 мм) по размеру зерен песок. Применение мелкого песка, с размером зерен 1,5—2,0 мм, обладающего большой удельной поверхностью, приводит к перерасходу цемента в бетоне, поэтому экономически нецелесообразно. Крупными заполнителями являются гравий и щебень, с размерами зерен 5—70 мм. Наполнители к бетонам должны содержать не более 0,5% глины, 1% сернокислых соединений (в пересчете на  $\text{SO}_3$ ) и не более 1—3% слюды.

В зависимости от функционального назначения и достигаемого эффекта различают добавки, регулирующие реологические свойства бетонных смесей (деформация и течения), схватывание бетонных смесей и твердение бетонов, пористость бетона, придающие бетону специальные свойства, сокращающие расход цемента, добавки полифункционального действия (табл. 5.4).

Таблица 5.3

**Классификация добавок по дозам внесения**

Наименование	Доза внесения, % от массы вяжущего
Гидрофобизирующие, воздухововлекающие	0,001—0,01
Газообразующие, пластифицирующие, замедлители схватывания бетонов	0,1—0,9
Ускорители твердения, уплотнители, ингибиторы коррозии стали	1—3
Противоморозные	3—10
Наполнители	Свыше 10

Таблица 5.4

**Технологическая классификация добавок по основному эффекту действия**

Наименование	Эффект действия	Действующее вещество
Регуляторы реологических свойств бетонов	пластификаторы	сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) или лигно-сульфонаты технические (ЛСТ), поверхностно-активные вещества (ПАВ), кремнийорганические и полимерные вещества
	разжижающие вещества	окисленный петролатум, асидол — органические (нефтяные) кислоты и их соли
Регуляторы процесса схватывания	ускорители схватывания	сульфаты щелочных металлов, поташ ( $K_2CO_3$ ), хлорид кальция ( $CaCl_2$ ), сульфат натрия ( $Na_2SO_4$ )
	замедлители схватывания	бура ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), борная кислота ( $H_3BO_3$ ), оксид цинка ( $ZnO$ ), СДБ
Регуляторы структуры бетона	снижающие количество воды	клее-канифольные
	воздухововлекающие	окисленный петролатум, асидол, асидол-мылонафт, мылонафт — органические (нефтяные) кислоты и их соли, олеиновая кислота
	газообразующие	алюминиевая пудра, перекись водорода, кремний-органические вещества (ГЮЖ-94)
	уплотняющие	хлорид железа (III) $FeCl_3$ , эпоксидная смола, глина
Регуляторы структуры бетона	расширяющие	глиноземистый цемент, сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ , сульфат кальция $CaSO_4$ , хлорид или сульфат магния $MgCl_2$ , $MgSO_4$



Окончание табл. 5.4

Наименование	Эффект действия	Действующее вещество
Регуляторы скорости коррозии арматуры	ингибиторы коррозии	нитрит натрия — $\text{NaNO}_2$ , нитрит-нитрат кальция — $\text{Ca}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$ , хромат кальция — $\text{CaCrO}_4$ , бензоат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$
Тонко молотые порошки-наполнители	гидравлически-активные	диатомит ( $\text{SiO}_2$ 74,80—88,15%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,34—9,75%, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2,37—5,26%, $\text{CaO}$ 0,47—0,85%, $\text{MgO}$ 0,61—1,71%), опока, туф, трепел, доменные шлаки
	практически неактивные (разбавители)	известняки, глина, песок
	повышающие кислотостойкость	андезит, базальт (40—52% $\text{SiO}_2$ ), диабаз, кварц (более 62% $\text{SiO}_2$ )
	повышающие щелочестойкость	известняк, доломит
	повышающие жаростойкость	андезит (54—92% $\text{SiO}_2$ ), диабаз (45—52% $\text{SiO}_2$ ), магнезит

Пластифицирующие добавки увеличивают подвижность бетонных смесей без снижения прочности бетона. К гидрофильно-пластифицирующим добавкам относятся лигносульфонаты, которые вводят в небольших количествах, 0,5—1 кг на 1 м<sup>3</sup> бетона. Использование добавки позволяет уменьшить расход воды и бетона и улучшить удобоукладываемость бетона. Гидрофобно-пластифицирующие добавки (мылонафт, кремнийорганические соединения и др.) адсорбируются в поры, снижая водопотребление, что сопровождается возрастанием морозостойкости и сопротивляемости бетона.

Отдельно следует выделить суперпластификаторы: производные меламина, нафталинсульфонокислоты. Такие добавки следует вносить при перекачивании смесей бетононасосами, при транспортировке и укладке в сложные формы. Полученные бетоны имеют высокую прочность — до 80 МПа.

При производстве бетонных работ возникает необходимость в регулировании скорости схватывания бетона. Например, при возведении монолита для ускорения процессов схватывания используют неорганические соли — хлорид кальция, поташ, сульфат натрия, нитрит натрия. Они понижают растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидролизе цемента, что приводит к дальнейшей гидратации клинкерных минералов и увеличивает в конечном итоге количество новообразований в цементном камне. В результате в первые 4—7 суток прочность бетонов с ускорителями выше, чем без добавок.

Следует учитывать, что количество добавок не должно превышать 1—3%, увеличение дозы может привести к коррозии арматуры, в част-



ности поэтому содержание хлорида кальция в армированном бетоне не должно превышать 2%.

Из замедлителей схватывания целесообразней применять пластификаторы и кремнийорганические соединения, которые уменьшают водопотребление цемента.

К добавкам специального типа относят соли тяжелых металлов, применяемые для снижения радиационной активности, предотвращения биологической коррозии. Соединения алюминия в зависимости от доз и добавок используют для получения пенобетонов и быстросхватываемых бетонов (табл. 5.5).

Таблица 5.5

**Специальные добавки к бетонам**

Наименование	Действующее вещество
Повышают радиационную стойкость	соли свинца и кадмия
Бактерицидные добавки	соли олова, меди с органическими кислотами
Повышают адгезию к старому бетону	амины и амиды
Производство легкаячей- стых (пено)бетонов	алюминиевая пудра + ПАВ $2\text{Al} + 6\text{OH}^- = 2\text{AlO}_3^- + 3\text{H}_2$ (восстановительная среда) Перекись водорода $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (окислительная среда)
Производство сверхбы- стротсхватываемых бетонов	Алюминат натрия + поташ или сульфат натрия $(\text{Na}_3\text{AlO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ или } \text{Na}_2\text{SO}_4)$
Морозостойкий бетон (–25°С до –30°С)	Нитрит-нитрат кальция — $\text{Ca}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$ с мочевиной(карбамид) — $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$

К добавкам, регулирующим пористость бетонов следует отнести: пенообразующие, газообразующие и воздухововлекающие. Для получения ячеистых бетонов используют газообразователи (алюминиевая пудра) и пенообразователи (сульфанол), под действием которых формируется высокопористая структура с большим количеством сферических пор-ячеек. Воздухововлекающие добавки ПАВ, которые уменьшают поверхностное натяжение воды. При перемешивании с такими добавками в бетон вовлекается воздух в виде мельчайших пузырьков, которые увеличивают объем цементного теста.

По механизму действия добавки к бетонам делят на 4 класса (табл. 5.6).

**Добавки первого класса.** Изменяют растворимость как исходных неустойчивых вяжущих веществ, так и устойчивых конечных продуктов и их кристаллогидратов.

**Механизм действия добавок к бетонам**

Класс добавок	Механизм действия
Первый	Изменяют растворимость вяжущих веществ и не вступающие с ними в химическое взаимодействие
Второй	Реагируют с вяжущими с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений
Третий	Готовые центры кристаллизации
Четвертый	Адсорбируются на зернах вяжущих веществ

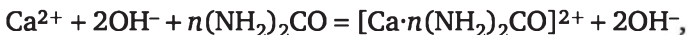
К первой группе относятся добавки, не содержащие одноименные с вяжущими ионы ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Неэлектролиты и слабые электролиты уменьшают растворимость вяжущих, чем замедляют твердение.

Ко второй группе относятся добавки, содержащие одноименные ионы с вяжущими. Для гипса это  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Для бетонов —  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$ . Одноименные ионы оказывают «высаливающее» действие, чем ускоряют твердение вяжущих.

Растворимость  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в воде существенно зависит от содержания хлорида натрия. При низкой концентрации хлорида натрия в гипсовом растворе происходит насыщение и скорость твердения гипса убывает, с увеличением концентрации поваренной соли сроки схватывания возрастают. Поэтому затворять гипс морской водой нельзя.

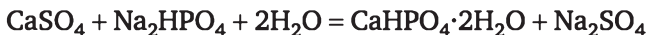
**Добавки второго класса.** Оказывают существенное влияние на процессы гидратационного твердения цемента.

Первая группа — добавки, участвующие в реакциях присоединения с вяжущими или продуктами их гидратации. Например, противоморозная добавка — мочевина (карбамид)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  ( $n = 1 \div 4$ ):

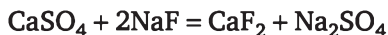
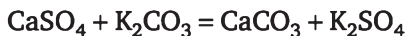


Ко второй группе добавок относятся участвующие в обменных реакциях:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOOC-COOH}$  и другие кислоты. Эти добавки ускоряют схватывание за счет:

— образования пленок малорастворимых соединений:



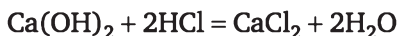
— кольматации пор:



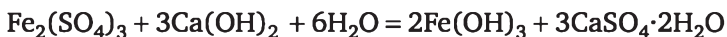
— образования малорастворимых гидросиликатов и гидроалюминатов кальция:



В реакциях между солями электролитов и вяжущими образуются нерастворимые или малодиссоциирующие вещества, а также катионы и гидроксид-ионы, увеличивающие ионную силу и pH растворов. Поэтому эффективными считаются добавки кислот:



Также вносят добавки солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, которые подвергаются гидролизу с подкислением среды:



**Добавки третьего класса.** Эффективность добавок — готовых центров кристаллизации тем выше, чем тоньше их помол и чем выше удельная плотность. Например, затравка природным гипсом  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  строительного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  служит ускорителем схватывания.

**Добавки четвертого типа.** К ним относятся поверхностно-активные вещества, гидрофилизующие добавки — ССП, СДБ, эфиры. Пленка ПАВ адсорбируется на поверхности зерен вяжущих, удерживая вблизи себя достаточно толстые слои воды, что приводит к пластификации, замедлению процессов гидратации и твердения бетонов. Другой вид добавок — гидрофобизирующие добавки. К ним относятся битумы, полиэтилгидросилоксаны (ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94), мылонафт, асидол. На первой стадии происходит физическая адсорбция, затем следует хемосорбция или химическая реакция в объеме. В результате образования гидрофобной пленки на зернах вяжущих ухудшается смачиваемость водой (нет слеживания), увеличивается долговечность бетона, возрастает воздухововлечение, возрастает сульфатостойкость.

## Лабораторная работа

В ходе выполнений заданий студент самостоятельно осуществляет химические опыты, записывает признаки и уравнения реакций, на основании проведенных исследований делает выводы о свойствах неорганических вяжущих веществ, способах их получения и методах защиты от коррозии.

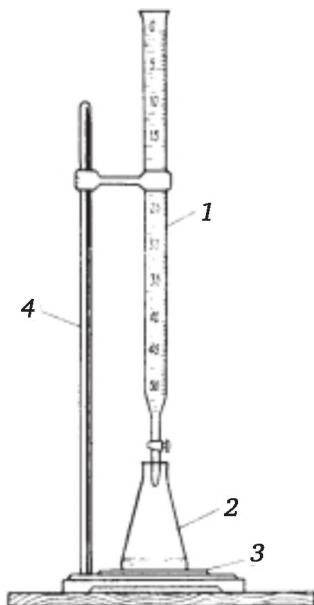
### Опыт 1. Титриметрический метод определения содержания активных компонентов извести

*Реактивы и оборудование.* Образец извести комовой; раствор  $\text{HCl}$  0,1 н; фенолфталеин; колба коническая 250 мл; весы технические; бюретка (рис. 5.1); электроплитка.

*Цель работы.* Проведя лабораторные испытания строительной извести, определить ее качество (сорт) в соответствии с требованиями ГОСТ 22688—77.

*Сущность метода определения.* Суммарное содержание в извести активных компонентов  $\text{CaO} + \text{MgO}$  определяют титриметрическим методом.

Навеску комовой извести растворяют в определенном объеме дистиллированной воды при нагревании, затем полученный раствор титруют раствором 0,1 н. соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до исчезновения малиновой окраски раствора. Расчет выполняют по методу навесок через титр по определяемому веществу.



**Рис. 5.1. Прибор для титрования:**

1 — бюретка с раствором титранта; 2 — коническая колба с анализируемым раствором; 3 — лист белой бумаги; 4 — штатив.

*Ход работы.* Взвешивают пробу извести на кальке, масса образца 0,10 г с точностью до второго знака после запятой.

Навеску извести помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, наливают 50 мл дистиллированной воды, опускают несколько стеклянных бусин (чтобы жидкость не расплескивалась при кипении), закрывают воронкой и нагревают 5—7 мин, не доводя до кипения. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 2—3 капли 1%-го спиртового раствора фенолфталеина и титруют из бюретки при постоянном взбалтывании раствором 0,1 н соляной кислоты до обесцвечивания.

*Подготовка бюретки к работе.* Тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями кислоты для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполняют бюретку кислотой так,

чтобы мениск ее был несколько выше нулевого деления. Заполняют раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха. Затем убирают воронку, так как с нее может капать раствор, и, выпуская лишнюю кислоту, устанавливают нижний край мениска на нулевое деление. В таком состоянии бюретка готова к работе (см. рис. 5.1).

Содержание активных компонентов ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) обозначают  $A$  и в процентах рассчитывают по формуле

$$A = \frac{VT}{m} \cdot 100\%,$$

где  $V$  — объем 0,1 н раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;  $T = 0,002804$  г/мл — количество окиси кальция, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора соляной кислоты, г;  $m$  — масса пробы извести, г.

Для нахождения «пережога» колбу после определения активных компонентов с оттитрованным раствором повторно ставят на электрическую плиту и доводят до кипения. Появление малиновой окраски свидетельствует о продолжении гидратации извести, наличии в растворе щелочных ионов и, следовательно, наличии пережога. Колбу снимают с плиты, охлаждают и проводят повторное титрование до обесцвечивания раствора. Наличие пережога в процентах рассчитывают по формуле

$$A = \frac{V_{\text{п}} T}{m},$$

где  $V_{\text{п}}$  представляет собой объем 0,1 н раствора соляной кислоты, пошедшей на повторное титрование вяжущего;  $T = 0,002804$  г/мл — количество окиси кальция, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора соляной кислоты, г;  $m$  — масса навески извести, г.

Повторите опыты не менее двух раз, для исключения случайных ошибок.

**Задание.** Сделайте запись данных опыта.

1. Составьте уравнения получения извести из известняка, магнезии, доломита.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия гашеной извести с соляной кислотой.

3. Заполните табл. 5.7 с результатами опыта по определению активных ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ).

Таблица 5.7

Запись данных опыта по определению активных компонентов ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ )

№	Масса пробы извести, г ( $m$ )	$V(\text{HCl})$ , мл	$V_{\text{п}}(\text{HCl})$ , мл	$C_{\text{эк}}(\text{HCl})$ , моль/л	$A$ ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ), %	ГОСТ пережог
1						
2						
среднее						

Колонку «ГОСТ/пережог» заполняют исходя из следующих данных по процентному содержанию активных компонентов (табл. 5.8).

Таблица 5.8

**Содержание активных компонентов (CaO+MgO) в извести (ГОСТ 22688-77)**

Наименование	Наличие добавок	Сорт		
		I	II	III
Кальцевая известь	—	90	80	70
Кальцевая известь	с добавками	65	55	—
Магнезиальная известь	—	85	75	65
Магнезиальная известь	с добавками	60	50	—
Доломитовая известь	—	85	75	65
Доломитовая известь	с добавками	60	50	—

4. На основании полученных данных по содержанию активных компонентов (CaO + MgO) определите, к какому сорту относится образец извести (см. табл. 5.8).

5. Сделайте вывод о качестве извести, учитывая, что наличие «пережога» 5% и более свидетельствует о различном размере комков исходного сырья и вредно сказывается на качестве изготавливаемых из нее растворов и изделий. Запоздалое гашение такой извести, протекающее обычно в уже схватившемся растворе или бетоне, вызывает механические напряжения и в ряде случаев разрушение материала. Поэтому наилучшей будет известь, обожженная при минимальной температуре, обеспечивающей полное разложение углекислого кальция.

**Вопросы и задания к защите лабораторной работы**

1. Охарактеризуйте минеральные вяжущие вещества.
2. Перечислите общие свойства минеральных вяжущих.
3. Какова общая технология получения минеральных вяжущих?
4. Перечислите способы ускорения твердения минеральных вяжущих.
5. Перечислите способы замедления твердения минеральных вяжущих.
6. Опишите технологию получения воздушной извести.
7. По каким показателям оценивают качество воздушной извести?
8. К какому классу минеральных вяжущих по условию твердения и эксплуатации относится строительная известь?
9. За счет каких физико-химических процессов происходит твердение известковых растворов?
10. В каких целях воздушную известь используют в строительстве?
11. Что представляют собой смешанные известковые вяжущие?
12. В чем отличие свойств воздушной извести от свойств смешанных известковых вяжущих?

13. Где применяют смешанные известковые вяжущие?
14. Чем отличается известь кипелка от извести пушонки?
15. Чем отличается кальциевая известь от магнезиальной и доломитовой?

### **Опыт 2. Получение строительного гипса и изучение скорости его схватывания**

#### **А. Микрористаллоскопическая реакция получения дигидрата сульфата кальция (гипса).**

*Реактивы и оборудование.*  $\text{CaCl}_2$ , насыщенный раствор; 2 н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; микроскоп; стеклянная пластинка; пипетки.

*Ход работы.* Поместить каплю раствора хлорида кальция на стеклянную пластинку. Добавить 1 каплю 2 н раствора серной кислоты и, дождавшись помутнения раствора, рассмотреть образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

*Задание.* Сделайте запись данных опыта.

1. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции получения гипса.
2. Опишите форму получившихся кристаллов гипса.
3. Зарисуйте форму кристаллов.
4. Сделайте вывод о скорости роста кристаллов гипса.

#### **Б. Влияние различных добавок на скорость схватывания строительного гипса.**

*Реактивы и оборудование.*  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 10%-ный раствор; насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; строительный гипс; три стеклянные пластинки; пипетка.

*Ход работы.* На три стеклянные пластинки насыпать по одному шпателю (примерно одинаковые пробы) строительного гипса и затворить их одинаковым количеством (1—2 мл) соответствующего растворителя: первую пробу — водопроводной водой, вторую — 10%-ным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , третью — раствором гидроокиси кальция. Затворение производить по возможности быстро и одновременно. Отметить, за какой промежуток времени теряется пластичность каждого образца, момент схватывания.

*Задание.* Сделайте запись данных опыта.

1. Составьте молекулярное и ионное уравнения твердения гипса в процессе гидратации.
2. Укажите, что является ускорителем и что является замедлителем схватывания по отношению к образцу, затворенному водой, и почему.

### **Опыт 3. Идентификация качественного состава портландцемента и реакции среды его раствора**

#### **А. Определение реакции раствора портландцемента при затворении.**

*Реактивы и оборудование.* Портландцемент; дистиллированная вода; фенолфталеин; 1 н раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; пробирки; стеклянная палочка; пипетка; центрифуга.



**Ход работы.** В пробирку насыпать на кончике шпателя портландцемента и добавить 5 мл воды. В течение 5 мин энергично встряхивать содержимое пробирки, затем дать отстояться 15 мин или отцентрифугировать. Центрифугат (верхний слой жидкости) отобрать при помощи пипетки в две пробирки, в одну добавить 2 капли фенолфталеина, в другую — 5 капель 1 н раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Задание.** Сделайте запись данных опыта.

1. Составьте молекулярное и ионное уравнения гидролиза ортосиликата кальция по первой ступени.

2. Укажите какие продукты гидролиза были обнаружены при помощи реакций фенолфталеина и при взаимодействии с карбонатом натрия, укажите признаки реакции.

3. Составьте молекулярное и ионное уравнения образования осадка при добавлении к центрифугату  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### **Б. Идентификация качественного состава портландцемента.**

**Реактивы и оборудование.** Портландцемент; дистиллированная вода;  $\text{HCl}_{(\text{конц})}$ ; 1 н раствор  $\text{NH}_4\text{CNS}$  или  $\text{KCNS}$ ; 1 н раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 1 н раствор  $\text{NaOH}$ ; пробирки; стеклянная палочка; пипетка; центрифуга.

**Ход работы.** В пробирку перенести 1 шпатель портландцемента и добавить 1 мл концентрированной соляной кислоты, осторожно перемешать стеклянной палочкой.

Обратить внимание на образование на стенках пробирки прозрачного геля.

Долить в пробирку немного дистиллированной воды и провести центрифугирование. Центрифугат при помощи пипетки перенести в две пробирки и добавить: в одну пробирку 5 капель роданида аммония, в другую 3—5 капель  $\text{NaOH}$  для нейтрализации среды, а затем избыток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (до появления осадка).

**Задание.** Сделайте запись данных опыта.

1. Зафиксируйте свои наблюдения в табл. 5.9.

Таблица 5.9

**Запись данных опыта**

Составляющее цементного клинкера	Реагент	Признак	Уравнение реакции в ионном и молекулярном виде
	$\text{HCl}$		
	$\text{NH}_4\text{CNS}$		
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$		
Состав цементного клинкера			

2. Какие компоненты цементного клинкера были обнаружены при помощи данных реакций?

## Типовые расчеты

### Определение коррозионной агрессивности водных растворов по отношению к бетону

Коррозия бетона зависит от химического состава природной воды, поэтому важно уметь оценить коррозионную агрессивность воды по результатам анализа.

**Задание.** На основании данных, представленных в табл. 5.10, по содержанию компонентов в воде определите вид коррозии, которому могут подвергаться изделия из бетона.

Таблица 5.10

Содержание веществ в воде

Номер варианта	Цемент (W)	Содержание в воде, мг/л						
		pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
1	8	7,8	6,2	73,4	4920	2385	420	1870
2	8	7,3	6,2	906	303	792	280	46
3	8	6,3	4,2	91	5993	314	2134	19
4	6	9,0	5,9	48	254	3170	397	2611
5	8	7,6	6,9	16	207	178	163	219
6	6	7,0	7,7	151	12	1703	482	116
7	8	7,9	6,3	42	5961	2212	302	2130
8	8	8,0	5,7	1260	409	8	97	39
9	4	4,9	6,0	102	486	3188	141	5474
10	8	7,0	4,1	31	274	673	209	301
11	6	3,6	7,4	116	34	2411	240	596
12	4	5,2	5,6	83	657	315	1342	1234
13	12	8,2	6,2	174	1824	711	361	782
14	10	4,9	4,9	357	965	400	203	458
15	8	6,7	6,0	811	392	1118	97	26

Для оценки уровня коррозионной агрессии необходимо основываться на нормативах ГОСТ 31384—2008 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии» (табл. 5.11).

В случае углекислотной коррозии показатель агрессивности среды учитывают на основании суммарного содержания ионов хлоридов и сульфатов, а также ионов кальция, и оценивают по формуле:

$$A(\text{CO}_2) = a \cdot C(\text{Ca}^{2+}) + b + K, \quad (5.1)$$

где  $a$  и  $b$  берут из табл. 5.12, исходя из суммарного содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ ;  $C(\text{Ca}^{2+})$  — содержание ионов кальция;  $K$  — концентрация  $\text{CO}_2$  в растворе.

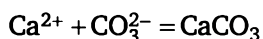
При содержании в воде свободной углекислоты ( $\text{CO}_2$  в мг/л), превышающем величину, указанную в ГОСТ 31384—2008 (табл. 5.11), вода считается агрессивной.

Таблица 5.11

**Нормативы содержания веществ в грунтовых и природных водах для сооружений, расположенных в грунтах с  $K_f > 0,1$  м/сут, (ГОСТ 31384—2008)**

Содержание	Марки бетона по водонепроницаемости			
	W4	W6	W8	W10—W12
$\text{Щ}(\text{HCO}_3^-)$ , ммоль/л(град)	> 1,05	—	—	—
pH	> 6,5	> 5,0	> 4,0	> 3,5
$(\text{K})\text{CO}_2$ , мг/л	40	80	80	80
$\text{Mg}^{2+}$ , мг/л	1000—2000	2000—3000	3000—4000	4000—5000
$\text{NH}_4^+$ , мг/л	100—500	500—800	800—1000	—
Содержание едких щелочей в пересчете на ионы $\text{Na}^+$ и $\text{K}^+$ , г/л	50—60	60—80	80—100	—
Суммарное содержание $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ и др., г/л	10—20	20—50	50—60	—
$\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л (при содержании $\text{Cl}^-$ не более 1000 мг/л) * сульфато-стойкий цемент	< 250 < 2500*	< 250 < 2500*	< 250 < 2500*	< 250 < 2500*
$\text{Cl}^-$ , мг/л	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000

Агрессивность воды по отношению к бетонам связана с протеканием равновесных процессов в воде:



Повышенное содержание углекислого газа в воде способствует увеличению скорости коррозии бетона.

Следует отметить, что растворимость  $\text{CO}_2$  падает с увеличением температуры, поэтому в холодное время года скорость коррозии будет возрастать.

Таблица 5.12

**Коэффициенты для расчета углекислотной агрессивности**

Щ	Суммарное содержание $\text{Cl}^-$ и $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л											
	0—200		201—400		401—600		601—800		801—1000		Более 1000	
	а	в	а	в	а	в	а	в	а	в	а	в
1,4	0,01	16	0,01	17	0,01	17	0,00	17	0,00	17	0,00	17
1,8	0,04	17	0,04	18	0,03	17	0,02	18	0,02	18	0,02	18
2,1	0,07	19	0,06	19	0,05	18	0,04	18	0,04	18	0,04	18
2,5	0,10	21	0,08	20	0,07	19	0,06	18	0,06	18	0,05	18
2,9	0,13	23	0,11	21	0,09	19	0,08	18	0,07	18	0,07	18
3,2	0,16	25	0,14	22	0,11	20	0,10	19	0,09	18	0,08	18
3,6	0,20	27	0,17	23	0,14	21	0,12	19	0,11	18	0,10	18
4,0	0,24	29	0,20	24	0,16	22	0,15	20	0,13	19	0,12	19
4,3	0,28	32	0,24	26	0,19	23	0,17	21	0,16	20	0,14	20
4,7	0,32	34	0,28	27	0,22	24	0,20	22	0,19	21	0,17	21
5,0	0,36	36	0,32	29	0,25	26	0,23	23	0,22	22	0,19	22
5,4	0,40	38	0,36	30	0,29	27	0,26	24	0,24	23	0,22	23
5,7	0,44	41	0,40	32	0,32	28	0,29	25	0,27	24	0,25	24
6,1	0,48	43	0,44	34	0,36	30	0,33	26	0,30	25	0,28	25
6,4	0,54	46	0,47	37	0,40	32	0,36	28	0,33	27	0,31	27
6,8	0,61	48	0,51	39	0,44	33	0,40	30	0,37	29	0,34	28
7,1	0,67	51	0,55	41	0,48	35	0,44	31	0,41	30	0,38	29
7,5	0,74	53	0,60	43	0,53	37	0,48	33	0,45	31	0,41	31
7,8	0,81	55	0,65	45	0,58	38	0,53	34	0,49	33	0,44	32
8,2	0,88	58	0,70	47	0,63	40	0,58	35	0,53	34	0,48	33
8,6	0,96	60	0,76	49	0,68	42	0,63	37	0,57	36	0,52	35
9,0	1,04	63	0,81	51	0,73	44	0,67	39	0,61	38	0,56	37

**Запись результатов исследования.** Запишите данные вашего варианта по составу природной воды в табл. 5.13.

Из ГОСТ 31384—2008 выпишите в табл. 5.13 нормативы содержания агрессивных веществ в воде.

Рассчитайте суммарное содержание хлоридов и сульфатов в воде.

На основании содержания  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  выберите значения чисел а и в для расчета углекислотной коррозии.

Таблица 5.13

**Запись результатов исследования воды**

№	Вещество/показатель	Содержание в воде, мг/л	Норматив по ГОСТ 31384—2008	Расчетная формула	Коррозия бетона, есть/нет
1	pH				
2	$\text{HCO}_3^-$				
3	$\text{CO}_2$			$a \cdot C(\text{Ca}^{2+}) + b \cdot v + K$	
4	$\text{Cl}^-$				
5	$\text{SO}_4^{2-}$				
6	$\text{Ca}^{2+}$				
7	$\text{Mg}^{2+}$				
8	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$				
9	Марка бетона				

На основании расчетов определите вид коррозии бетона, которая может протекать в исследуемой воде.

## Задания для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Укажите химический состав жидкого стекла, глины, гидравлической извести.

2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза хлорида магния.

3. Сколько килограмм двухводного гипса надо взять для прокаливании, чтобы получить 170 кг ангидритового высокообжигового гипса (считать, что доля примесей в сырье 10%).

4. Напишите уравнение реакции получения растворимого стекла.

### Вариант 2

1. Укажите химический состав: мела, силиката калия, гексафторосиликата натрия, негашеной комовой извести.

2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза ортосиликата кальция по первой ступени.

3. Сколько килограмм мела, содержащего 8% глинистых примесей, надо взять, чтобы при прокаливании получить 120 кг комовой извести.

4. Опишите процессы, протекающие при сульфатной коррозии бетона.

### Вариант 3

1. Укажите химический состав известняка, гексафтороалюмината кальция, песка.
2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнение гидролиза трехкальциевого силиката по первой ступени.
3. Какое количество воды испарится при получении  $\alpha$ -полуводного гипса при обжиге кускового природного гипса массой 100 кг во вращающихся печах при температуре 140—170°C?
4. Какую кислоту нельзя хранить в посуде из кварцевого стекла? Почему? Ответ подтвердите уравнением реакции.

### Вариант 4

1. Укажите химический состав: ортосиликата кальция, ангидритового гипсового вяжущего, поташа.
2. Составьте уравнения реакций взаимодействия гашеной извести с ортокремниевой кислотой с получением всех возможных солей.
3. Сколько килограммов мела, содержащего 10% примесей, надо взять для получения 300 кг комовой негашеной извести.
4. Какие по назначению существуют разновидности портландцемента? Опишите бетоны, стойкие к коррозии в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### Вариант 5

1. Напишите химические формулы следующих соединений: хлорида гидроксомагния, строительного гипса, алюмината кальция.
2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярные уравнения гидролиза карбоната калия (поташа) по первой ступени. В производстве какого вяжущего он используется?
3. Какая масса метакремниевой кислоты образуется при действии избытка соляной кислоты на жидкое стекло, содержащее 5 кг силиката натрия
4. Укажите основной состав портландцементного клинкера. Приведите уравнения реакций, доказывающие наличие оксида железа(III).

### Вариант 6

1. Укажите химический состав природного гипса, сульфата гидроксомагния, алита (трехкальциевого силиката).
2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза хлорида магния. Какие вяжущие затворяют этой солью?
3. При обжиге известняка массой 150 кг, содержащего около 10% примесей глины получили негашеную известь. Составьте уравнения процесса и вычислите массу извести.
4. Перечислите основные виды коррозии бетона. Напишите уравнения реакций, описывающих углекислотную коррозию.

### Вариант 7

1. Укажите химический состав доломита, ортокремниевой кислоты, строительного гипса.
2. Составьте уравнения реакций затворения и твердения магнезиального вяжущего.
3. Сколько килограммов природного гипса надо взять для прокаливания, чтобы получить 150 кг ангидритового высокообжигового гипса (доля примесей в сырье 10%).

4. Напишите уравнение реакции получения растворимого стекла. В результате какого процесса получается гель ортокремниевой кислоты?

### Вариант 8

1. Укажите химический состав гашеной извести, силиката гидроксокальция, ортосиликата кальция.

2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза карбоната натрия.

3. При обжиге доломита массой 10 кг, содержащего 1,37 кг глинистых примесей, получили известь. Составьте уравнения реакции получения извести и рассчитайте ее массу.

4. При каком значении водородного показателя наблюдается коррозия бетона из глиноземистого цемента? Подтвердите уравнениями реакции.

### Вариант 9

1. Укажите химический состав гипсового ангидрита, портландцемента, поташа.

2. Составьте уравнение реакций гашения извести и ее гидратации. Как можно ускорить или замедлить этот процесс?

3. Какое количество воды испарится при получении  $\beta$ -полуводного гипса при обжиге кускового природного гипса массой 150 кг во вращающихся печах.

4. Составьте уравнения реакций, протекающих при действии на бетон углекислоты и сульфата магния.

### Вариант 10

1. Укажите формулы оксидов, входящих в цементный клинкер.

2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза сульфата магния. В основе получения какого вяжущего лежит эта реакция?

3. При обжиге доломита массой 100 кг, содержащего 8% глинистых примесей, получили известь. Составьте уравнения реакции получения извести и рассчитайте ее массу.

4. Перечислите основные воздушные вяжущие, укажите формулы веществ.

### Вариант 11

1. Укажите химический состав жидкого стекла, природного гипса, магнезита.

2. Напишите уравнения реакций, описывающие процессы твердения гипсовых вяжущих.

3. Какой объем углекислого газа выделится при получении 500 кг негашеной комовой извести из мела?

4. Приведите уравнения реакции получения известковых вяжущих. Чем отличается гидравлическая известь от воздушной?

### Вариант 12

1. Какое из перечисленных ниже веществ используется как вяжущее вещество: а) песок; б) фторосиликат натрия; в) силикат натрия? Укажите химический состав всех соединений.

2. Напишите уравнения реакции, описывающие процессы твердения магнезиальных вяжущих.

3. Вычислите массу силиката натрия в жидком стекле, содержащем 63% воды.

4. Какую кислоту нельзя хранить в посуде из кварцевого стекла. Почему? Ответ подтвердите уравнением реакции.



### Вариант 13

1. Укажите химический состав поташа, глины, песка, жидкого стекла.
2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза ортосиликата кальция.
3. При обжиге доломита массой 120 кг, содержащего 13 кг глинистых примесей, получили известь. Составьте уравнения реакции получения извести и рассчитайте ее массу.
4. Какие виды гипсовых вяжущих получаются при температурах 150, 200, 650, 900°C? Составьте соответствующие уравнения реакций и назовите их принципиальные отличия.

### Вариант 14

1. Укажите состав цементного клинкера.
2. Составьте уравнения реакции взаимодействия гашеной извести с ортокремниевой кислотой с получением трех кислых солей.
3. Какой объем углекислого газа выделится при получении 500 кг негашеной комовой извести из мела?
4. В чем заключается процесс взаимного перехода строительного и природного гипса? Подтвердите ответ уравнениями реакций.

### Вариант 15

1. Какие вещества обладают вяжущими свойствами: а) гидроксид кальция; б) хлорид гидроксомагния; в) силикат магния; г) магнезит? Составьте уравнения реакций их получения
2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза феррита кальция. Составной частью какого вяжущего он является?
3. При обжиге известняка массой 20 кг, содержащего массовую долю глины 8%, получили известь. Составьте уравнение реакции получения извести и рассчитайте ее массу. К каким вяжущим она относится?
4. Опишите химические процессы, определяющие твердение известковых вяжущих веществ.

## Тесты

1. Неорганические вяжущие вещества — это материалы, которые при смешивании с водой способны переходить из пластичного состояния в камневидное под действием:
  - 1) температуры;
  - 2) химических процессов;
  - 3) давления;
  - 4) давления и температуры.
2. Вещества, уменьшающие отделение жидкости затворения от цементных растворов, называются:
  - 1) стабилизаторами;
  - 2) коагулянтами;
  - 3) ускорителями сроков схватывания;
  - 4) флокулянтами.
3. Вещества, увеличивающие сроки схватывания цементных растворов называются:
  - 1) замедлителями сроков схватывания;
  - 2) пластификаторами;

3) коагулянтами;  
4) флокулянтами.  
4. К замедлителям сроков схватывания цементных растворов относятся вещества в ряду:

- 1)  $\text{NaCl}$ ;
- 2)  $\text{HOOC-COOH}$ ;
- 3)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;
- 4) мочеви́на.

5. Растворы электролитов существенно увеличивают скорость твердения цементных растворов и снижают время их схватывания. К таким веществам относятся:

- 1)  $\text{NaCl}$ ;
- 2)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;
- 3)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;
- 4)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;
- 5) сахар.

6. Укажите минералы, являющиеся сырьем в производстве гипсовых вяжущих:

- 1) природный ангидрит;
- 2) известняк;
- 3) магнезит;
- 4) двуводный сульфат кальция.

7. Какое вещество обладает огнеупорными свойствами:

- 1) ортосиликат кальция;
- 2) оксид алюминия;
- 3) жидкое стекло;
- 4) карбонат кальция.

8. Укажите, какие вещества относятся к воздушным вяжущим:

- 1) гипс;
- 2) портландцемент;
- 3) комовая известь;
- 4) кислотоупорный цемент.

9. Укажите соединения, которые применяются, как ускорители твердения гипса:

- 1) животный клей;
- 2) сульфат натрия;
- 3) сульфат аммония;
- 4) гидроксид кальция.

10. Укажите, какие вещества относятся к гидравлическим вяжущим:

- 1) известь;
- 2) магнезиальный цемент;
- 3) глиноземистый цемент;
- 4) растворимое стекло.

11. Какой процесс протекает при твердении известкового вяжущего:

- 1) полимеризация;
- 2) гидратация;
- 3) гидролиз;
- 4) карбонизация.

12. Укажите соединения, образующиеся при твердении портландцемента:

- 1) кремниевая кислота;
- 2) ортосиликат кальция;
- 3) гидросиликаты кальция;
- 4) силикат натрия.

13. При каком значении pH наблюдается разрушение глиноземистого цемента:

- 1) 8;
- 2) 7;
- 3) 6;
- 4) 5.

14. Из каких веществ получают кислотоупорный цемент:

- 1) силикат натрия;
- 2) песок;
- 3) мергель;
- 4) гексафторосиликат натрия.

15. Магнезиальная коррозия бетонов наступает при содержании  $Mg^{2+}$  в воде:

- 1) более 10 мг/л;
- 2) более 1000 мг/л;
- 3) более 10000 мг/л;
- 4) более 100 мг/л.

16. С помощью какого реактива можно доказать присутствие в портландцементе иона железа(III):

- 1) соляная кислота;
- 2) аммиак;
- 3) сульфат аммония;
- 4) роданид аммония.

17. Какую реакцию имеет раствор портландцемента:

- 1) кислую;
- 2) щелочную;
- 3) нейтральную;
- 4) слабокислую.

18. Исходное сырье обжигают не до спекания с последующим дроблением обожженной массы при получении:

- 1) портландцемента;
- 2) романцемента;
- 3) глиноземистого цемента;
- 4) кислотостойкого.

19. К гидравлическим вяжущим веществам относятся вещества в ряду:

- 1) портландцемент;
- 2) комовая известь;
- 3) романцемент;
- 4) воздушная известь.

## Глава 6

# МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОНСТРУКЦИИ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Металлы и сплавы являются обязательными и необходимыми конструкционными материалами в строительстве: без производства железобетонных изделий, металлических балок, кровельных материалов, алюминиевых профилей невозможно создание прочных современных конструкций.

### 6.1. Нахождение металлов в природе

В природе металлы встречаются как в самородном состоянии, так и в виде различных соединений. В самородном состоянии находятся только химически малоактивные металлы: благородные (золото, платина), полублагородные (медь, серебро, ртуть в небольших количествах). Основная часть металлов встречается в виде соединений: сульфидов, оксидов, карбонатов, хлоридов, сульфатов и т.п.

Щелочные металлы (*s*-элементы I группы) встречаются в виде галогенидов или сульфатов:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Щелочноземельные металлы (*s*-элементы II группы) встречаются в виде галогенидов или карбонатов:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . *d*- и *p*-элементы чаще всего встречаются в виде сульфидов или оксидов:  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  и др. или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ .

Железо — самый распространенный после алюминия металл на земном шаре; оно составляет около 5% земной коры. Встречается железо в виде различных соединений: оксидов, сульфидов, силикатов. В свободном виде железо находят в метеоритах, изредка встречается самородное железо (феррит) в земной коре как продукт застывания магмы.

Учитывая, что железо и его сплавы составляют основу современной техники, рассмотрим подробнее железные руды. Железо входит в состав многих минералов, из которых слагаются месторождения железных руд.

Основные рудные минералы железа:

— Гематит (железный блеск, красный железняк)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — до 70% Fe;

- *Магнетит* (магнитный железняк)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — до 72,4% Fe;
- *Гемит* —  $\text{FeOOH}$ ;
- *Гидрогемит* —  $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (лимонит) — около 62% Fe;
- *Сидерит*  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$  — около 48,2% Fe;
- *Пирит* —  $\text{FeS}_2$ .

Месторождения железных руд образуются в различных геологических условиях; с этим связано разнообразие состава руд и условий их залегания. Железные руды разделяются на следующие промышленные типы:

- 1) бурые железняки — руды водной окиси железа (главный минерал — гидрогемит), 30—55% железа;
- 2) красные железняки, или гематитовые руды (главный минерал — гематит, иногда с магнетитом), 51—66% железа;
- 3) магнитные железняки (главный минерал — магнетит), 50—65% железа;
- 4) сидеритовые, или карбонатные осадочные руды, 30—35% железа;
- 5) силикатные осадочные железные руды, 25—40% железа.

Железо является также одним из наиболее распространенных элементов в природных водах, где среднее содержание его колеблется в интервале 0,01—26 мг/л.

## 6.2. Особенности химической связи в металлах

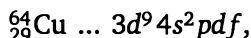
В Периодической таблице Д. И. Менделеева количество металлов существенно превышает количество неметаллов.

К металлам относятся *s*-элементы (кроме H и He), все *d*-элементы, *f*-элементы и частично *p*-элементы (Al, Ga, Sn, Tl, Pb, Bi, Po).

Физические свойства металлов обусловлены особым строением атомов и типом связи, получившей название металлической.

Согласно теории свободных электронов, в узлах решетки металла находятся положительно заряженные ионы, которые погружены в электронный «газ», распределенный по всему металлу. Таким образом, валентные электроны у металлов не локализованы. Между положительно заряженными ионами металлов и нелокализованными электронами существует электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость вещества. Энергия этого взаимодействия является промежуточной между энергией ковалентных и молекулярных связей.

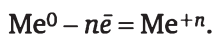
Необходимо отметить, что такое поведение свойственно электронам внешнего электронного слоя (*s*-электронам). Например, 4*s*-подуровень является внешним в нормальном состоянии меди, он содержит только один электрон, должно быть 2 электрона:



возможен проскок одного *s*-электрона на подуровень 3*d*. Расположенный над ним подуровень (4*p*) соответствует «возбужденному» состоя-

нию атома меди, происходит расширение энергетического уровня, содержащего валентные электроны, в «энергетическую полосу», что приводит к уменьшению энергии, необходимой для отрыва электрона, она становится меньше, чем энергия ионизации свободного атома.

Атомы металлов легко отдают электроны, превращаясь в положительные ионы и проявляя при этом восстановительные свойства. Схематически этот процесс можно представить в виде



В процессе окисления атомы приобретают положительную степень окисления.

### 6.3. Физические свойства металлов

К физическим свойствам металлов относятся: цвет, плотность, плавкость, тепловое расширение, теплопроводность, теплоемкость, электропроводность и способность намагничивания. Эти свойства называются физическими, потому что они обнаруживаются в явлениях, не сопровождающихся изменением химического состава вещества. Металлы остаются неизменными по составу при нагревании, прохождении через них тока или тепла, при их намагничивании.

Физические свойства характеризуются определенными единицами измерения, позволяющими судить, в какой степени металл обладает этими свойствами.

**Тепловые свойства.** Колебания атомов в металле не могут происходить независимо из-за наличия прочной металлической связи, поэтому колебания распространяются по изделию из металла в виде системы тепловых волн. При нагревании и переходе в расплав прочность связей между атомами металлов снижается на 2—5%.

**Тепловое расширение.** При нагревании наблюдается термическое расширение, достигающее наибольших значений у легкоплавких металлов, что связано со значительным внутренним напряжением, вызванным колебанием атомов. При охлаждении происходит обратное явление.

**Теплопроводностью** называется свойство металлов проводить тепло при нагревании. Теплопроводность в металле осуществляется за счет колебаний атомной решетки и электронами. Наиболее важную роль играет электронная проводимость. Чем лучше металл проводит тепло, тем быстрее и равномернее он нагревается. Теплопроводность металлов имеет большое практическое значение. Если металл обладает низкой теплопроводностью, то для полного прогрева он нуждается в длительном нагревании; при быстром же охлаждении в нем образуются трещины. Лучшими проводниками тепла являются чистые металлы — серебро, медь, алюминий. Сталь обладает значительно меньшей теплопроводностью. *Условная теплопроводность* более часто применяется

на практике. Если теплопроводность серебра (наилучшего проводника тепла) принять условно за единицу, то теплопроводность других металлов будет выражаться следующими числами: медь — 0,9; алюминий — 0,5; железо — 0,15; ртуть — 0,02. Из сравнения этих данных видно: лучшими проводниками тепла являются серебро, медь, алюминий; медь проводит тепло примерно в два раза лучше, чем алюминий, и в шесть раз лучше, чем железо. Единицей измерения теплопроводности служит количество тепла, распространяющегося по металлу от места нагрева через единицу площади его поперечного сечения в единицу времени, при изменении температуры на единицу длины и на один градус.

**Теплоемкость** — способность металла поглощать тепло. Удельная теплоемкость характеризуется количеством тепла, которое необходимо, чтобы повысить температуру 1 кг металла на 1°C. По сравнению с другими веществами металлы и сплавы имеют небольшую теплоемкость, поэтому для их нагревания требуется небольшое количество тепла.

**Электрические и магнитные свойства.** Одним из важных свойств металлов является их низкое удельное сопротивление  $\rho$  [Ом·м]. Наименьшим удельным сопротивлением обладают металлы, имеющие большой радиус и 1—2 электрона на валентном уровне. Например, удельное сопротивление серебра — 0,016, меди — 0,017 Ом·мм<sup>2</sup>/м, для жидкого металла ртути показатель один самых высоких, 0,96 Ом·мм<sup>2</sup>/м, что связано с большим числом асинхронных колебаний атомов.

Все металлы обладают **электропроводностью** — способностью проводить электрический ток. Электропроводность металлов при повышении их температуры падает, а при понижении — увеличивается, приближаясь к бесконечности при достижении температуры 0°K, эффект сверхпроводимости.

**Магнитные свойства** металла характеризуют его способность намагничиваться или притягиваться магнитом, однако они характерны не для всех металлов. Например, атомы переходных металлов (Ti, V, Mo, и др.) имеют на валентных уровнях недостаточное количество *d*-электронов и обладают атомным магнитным моментом — являются **парамагнитными**, магнитная проницаемость  $\mu$  больше 1. Атомы и их ионы, имеющие замкнутую электронную оболочку, являются **диамагнитными**. К **ферромагнетикам** относятся такие металлы, как железо, кобальт, никель и гадолиний, они могут сгущать магнитные силовые линии, обладая постоянной намагниченностью. Введение в никель меди, которая обеспечивает заполнение электронами *d*-уровня, приводит к исчезновению магнитных свойств Ni.

**Механические свойства** — пластичность, упругость и ползучесть.

**Пластичность** — свойство большинства металлов деформироваться без разрушения. Большинство металлов пластичны благодаря смещению слоев атомов без разрыва связей между ними. Наиболее пластичны чистые металлы, наличие примесей обычно увеличивает хрупкость.

**Упругость** — способность восстанавливать форму после снятия деформирующих сил. Величиной, характеризующая упругость является



предел упругости, который показывает начало деформации после снятия нагрузки. Железо обладает одним из самых высоких показателей модуля упругости  $E$ , поэтому его соединения нашли широкое применение в строительстве.

**Ползучесть** — очень опасное явление для конструкционных материалов. Ползучесть заключается в медленном течении при напряжениях. Для предотвращения ползучести в железные сплавы добавляют молибден, вольфрам и другие металлы, проводят легирование.

## 6.4. Химические свойства металлов

К химическим свойствам относят способность металлов вступать в соединения с различными веществами: кислородом воздуха, углекислотой, влагой и др. Чем лучше металл вступает в соединение с другими элементами, тем легче он разрушается. Химическое разрушение металлов под действием окружающей среды называется коррозией металлов. К химическим свойствам металлов относится также способность их образовывать окалину при нагреве в окислительной атмосфере или растворяться в различных химических активных жидкостях: кислотах, щелочах и др.

Однако на химическую активность металла оказывает влияние химическая активность самого элементарного окислителя ( $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  и т.д.), поэтому мы можем определить только относительную активность металла к данному окислителю.

В 1799 г. итальянский физик Алессандро Вольта создал первый гальванический элемент — медно-цинковый, основанный на реакции вытеснения меди из ее соли цинком. Проводя опыты с различными парами металлов и определяя знак и величину заряда одних металлов по отношению к другим, Вольта установил ряд активности металлов:



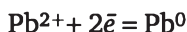
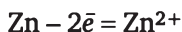
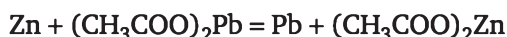
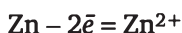
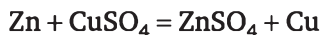
Теоретическую основу ряда активностей (ряда напряжений) в растворах разработал немецкий физикохимик Вальтер Нернст. Именно Нернст ввел точную количественную величину, характеризующую способность каждого металла переходить в раствор в виде ионов, а также восстанавливаться из ионов до металла на электроде.

Такой величиной является стандартный электродный потенциал металла, а соответствующий ряд, выстроенный в порядке изменения потенциалов, называется **рядом стандартных электродных потенциалов**.

Электродный потенциал — это основная физическая величина всех электрохимических процессов. Он равен ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода, электродный потенциал которого принят равным нулю.

Если погрузить пластинку цинка в раствор сульфата меди или ацетата свинца, то легко заметить выделяющийся в свободном виде металл.

Однако ни медь, ни свинец вытеснить цинк из ионного состояния не могут; таким образом, восстановительная способность цинка или его химическая активность как металла выше.



В свою очередь свинец может вытеснить медь из ионного состояния, а обратная реакция не идет. Таким образом, можно эти три металла и водород расположить в некоторый ряд (табл. 6.1):



Таблица 6.1

**Зависимость восстановительных свойств металлов от электродных потенциалов**

Значения потенциалов, $\phi^\circ$ , В	Металлы	Химическая активность
-3,04 ÷ (-1,20)	Li, Na, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Al	Очень активные
-1,18 ÷ (0,0)	Mn, Ti, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, Sn	Металлы средней активности
0,0 ÷ (+0,98)	Bi, Cu, Ag, Hg, Pd, Os	Малоактивные (полублагородные)
> 0,98	Pt, Ir, Au	Благородные

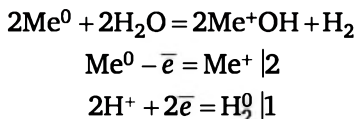
В этом ряду металлы расположены в порядке уменьшения их восстановительных свойств, поэтому впереди стоящий металл вытесняет (восстанавливает) из растворов солей последующие металлы.

Металлы, стоящие до водорода в ряду напряжений, вытесняют водород из многих кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.).

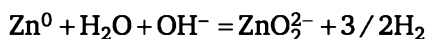
Свободные металлы, являясь сильными восстановителями, взаимодействуют с окружающей средой, окисляясь и образуя при этом сложные соединения (оксиды, соли, гидроксиды, кислоты). В зависимости от активности металлов и их специфических свойств, определяемых положением в Периодической системе Д. И. Менделеева, взаимодействие с кислотами, щелочами и водой будет различным.

Рассмотрим некоторые типичные случаи взаимодействия металлов с указанными веществами.

1. Металлы высокой химической активности (Li, Na, Ca, Mg) (восстановители) могут разлагать воду с вытеснением водорода при комнатной температуре:

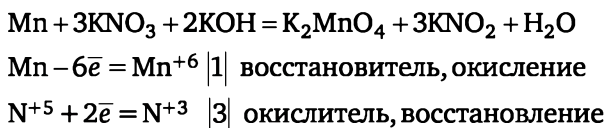


2. Со щелочами могут взаимодействовать металлы, образующие амфотерные оксиды, или металлы, обладающие высокими степенями окисления, в присутствии сильных окислителей. В первом случае металлы образуют анионы своих кислот. Например:



Такие реакции характерны для Zn, Al, Sn и других металлов, имеющих высшие степени окисления больше двух.

Во втором случае металлы реагируют со щелочами в присутствии окислителей с образованием соединений с высокими степенями окисления. Например:



3. С кислотами металлы реагируют различно в зависимости от активности самого металла и окислительных свойств кислоты (табл. 6.2).

По своему действию на металлы кислоты подразделяют на две группы:

— первая группа — окислителем в кислоте является катион водорода, к таким кислотам относятся большинство: HCl, HF, HBr, HI, H<sub>2</sub>S, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб), CH<sub>3</sub>COOH и др.;

— вторая группа — окислителем в кислоте является кислотообразователь. К этой группе относятся: азотная кислота HNO<sub>3</sub> любой концентрации, серная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц) и другие кислоты с сильными окислительными свойствами кислотообразователей.

В табл. 6.2 приведены наиболее часто образующиеся продукты взаимодействия кислот с металлами. Некоторые металлы (Al, Cr, Fe) пассивируются под действием концентрированной серной или азотной кис-

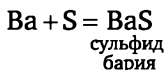
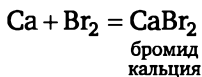
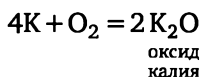
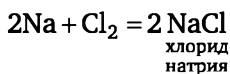
лоты, на поверхности образуются труднорастворимые оксиды, реакция дальше не протекает.

Таблица 6.2

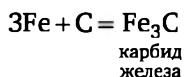
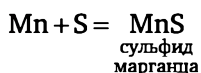
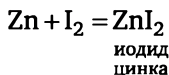
**Взаимодействие кислот с металлами**

Кислота	Li, K, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Pb, (H)	Cu, Hg, Ag
HCl	соль + H <sub>2</sub> ↑	соль + H <sub>2</sub> ↑	Не реагирует
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб)	соль + H <sub>2</sub> ↑	соль + H <sub>2</sub> ↑	Не реагирует
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц)	соль + H <sub>2</sub> <sup>-2</sup> S + H <sub>2</sub> O	соль + S <sup>0</sup> + H <sub>2</sub> O	соль + SO <sub>2</sub> <sup>+4</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O
HNO <sub>3</sub> (оч. разб)	соль + N <sup>-3</sup> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	соль + N <sub>2</sub> <sup>0</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O	соль + NO <sup>+2</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O
HNO <sub>3</sub> (разб)	соль + N <sub>2</sub> <sup>0</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O	соль + N <sub>2</sub> O <sup>+1</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O	соль + NO <sup>+2</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O
HNO <sub>3</sub> (конц)	соль + NO <sub>2</sub> <sup>+4</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O	соль + NO <sub>2</sub> <sup>+4</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O	соль + NO <sub>2</sub> <sup>+4</sup> ↑ + H <sub>2</sub> O

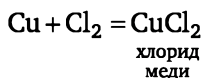
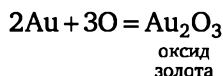
**Взаимодействие с неметаллами.** Большинство металлов при тех или иных условиях окисляются неметаллами; щелочные и щелочно-земельные металлы наиболее энергично окисляются галогенами, кислородом и даже серой при комнатной температуре:



Металлы средней активности при обычных условиях окисляются только фтором, хлором и кислородом, а с остальными неметаллами взаимодействуют только при нагревании:



Неактивные металлы взаимодействуют с неметаллами при очень высоких температурах, а золото и платина только с активными неметаллами, находящимися в атомарном состоянии:



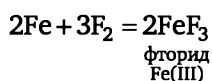
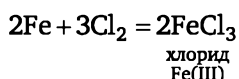
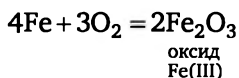
Если металл проявляет переменную степень окисления, то неметаллы-сильные окислители (фтор, хлор, кислород) окисляют его до устойчивой степени окисления, а более слабые окислители — до степени окисления ниже устойчивой (табл. 6.3).

Таблица 6.3

**Взаимодействие металлов с неметаллами**

Неметалл	Пример реакции	Названия соединений
Галогены (F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> )	Mg + Cl <sub>2</sub> = MgCl <sub>2</sub>	Фториды Хлориды Бромиды Иодиды
Сера	Ca + S = CaS	Сульфиды
Кислород	2Zn + O <sub>2</sub> = 2ZnO	Оксиды
Азот	6Na + N <sub>2</sub> = 2Na <sub>3</sub> N	Нитриды
Фосфор	3Mg + 2P = Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Фосфиды
Углерод	2Be + C = Be <sub>2</sub> C	Карбиды
Кремний	4Li + Si = Li <sub>4</sub> Si	Силициды

Например, железо в соединениях может проявлять степень окисления +2; +3; +6. Наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +3. Поэтому при взаимодействии железа с кислородом, хлором и фтором образуются соединения Fe(III):



**Жаростойкость и жароупорность.** Металлы, стойкие к окислению при большом нагреве, называются жаростойкими. От жаростойкости следует отличать жароупорность, т.е. способность металлов сохранять в условиях высоких температур свою структуру: не размягчаться и не деформироваться под действием нагрузки.

При окислении металлов на поверхности образуется рыхлая пленка, которая при высоких температурах не защищает металл от дальнейшего окисления. Только хром и алюминий образуют плотные пленки, поэтому их добавляют к сталям для повышения их жаростойкости.

**Сопротивление растворению.** Сопротивление металлов коррозии, окалинообразованию и растворению определяется по изменению веса испытуемых образцов на единицу поверхности за единицу времени. Например, кислотоупорность металла (сопротивление растворению в кислотах) определяется по убыли его веса за 1 ч на 1 м<sup>2</sup> поверхности, а сопротивление окалинообразованию по прибыли в весе образцов за счет образования окалина за 1 ч на 1 м<sup>2</sup> поверхности. Знание химических свойств позволяет правильно выбирать металлы для различных изделий.

#### 6.4.1. Химические свойства железа

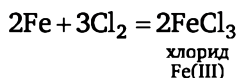
**Железо** наиболее широко используются в строительстве по сравнению с другими металлами. К сплавам железа относят: углеродистые стали, чугуны, легированные стали, содержащие кроме углерода другие элементы, и стали с особыми физико-химическими и механическими свойствами. В чугуне содержание углерода выше 2,14% по массе (обычно — на уровне 3,5–4%), в сталях содержание углерода более низкое (обычно на уровне 0,8–1%). Чугун хрупок, но обладает хорошими литейными свойствами, дешевле стали. Основная масса чугуна перерабатывается в сталь.

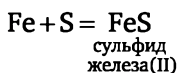
В периодической системе железо находится в четвертом периоде, в побочной подгруппе VIII группы.

Химический знак — Fe (феррум). Порядковый номер — 26, электронная формула  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ .

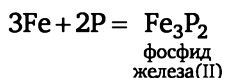
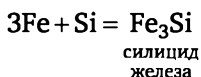
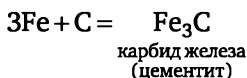
Валентные электроны у атома железа находятся на последнем ( $4s^2$ ) и предпоследнем ( $3d^6$ ) электронных слоях. В химических реакциях железо может отдавать эти электроны и проявлять степени окисления +2, +3 и, иногда, +6.

В реакциях железо является восстановителем. При обычной температуре железо пассивируется и не взаимодействует даже с самыми активными окислителями (галогенами, кислородом, серой), но при нагревании становится активным и реагирует с ними:

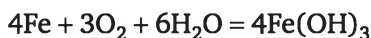




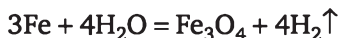
При очень высокой температуре (выше 600°C) железо реагирует с углеродом, кремнием и фосфором:



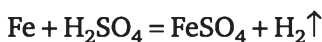
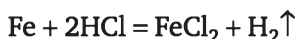
Во влажном воздухе железо быстро окисляется (корродирует):



Железо находится в середине электрохимического ряда напряжений металлов, поэтому является металлом средней активности. Восстановительная способность у железа меньше, чем у щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия. Только при высокой температуре раскаленное железо реагирует с водой:



Железо реагирует с разбавленными серной и соляной кислотами, вытесняя из кислот водород:



При обычной температуре железо не взаимодействует с концентрированной серной кислотой, так как пассивируется.

Стандартный электродный потенциал железа для системы  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  равен  $-0,44$  В, следовательно, железо взаимодействует в стандартных условиях (25°C) с растворами солей металлов, имеющих большую величину стандартного электродного потенциала (более 0,44 В) и расположенных после железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) в ряду стандартных потенциалов, вытесняя (восстанавливая) эти металлы из растворов их солей.

При нагревании концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисляет железо до сульфата железа(III):



Разбавленная азотная кислота окисляет железо до нитрата железа(III):





Концентрированная азотная кислота на «холоду» (ниже 20°C) пассивирует железо.

#### 6.4.2. Химические свойства алюминия

Использование алюминия в строительстве в первую очередь обусловлено его высокими антикоррозионными свойствами. При этом металл алюминий применяется не только в сооружениях, эксплуатируемых в условиях особо агрессивных сред, но и в самых обычных условиях, где конструкции испытывают на себе негативное влияние атмосферных осадков.

Алюминий сегодня очень распространен при покрытии крыш, используется в сайдингах для покрытия и декорирования стен, очень широко используется в виде профилей при изготовлении перегородок и оконных рам. Изделия из алюминия обладают рядом преимуществ: дешевле других видов покрытий, почти не нуждаются в профилактическом ремонте и имеют продолжительный срок службы.

Алюминий (лат. *Aluminium*), химический символ Al, III группа Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, атомный номер 13, атомная масса 26,98 — мягкий, легкий, серебристо-белый металл, быстро окисляющийся. Алюминий — типичный металл, кристаллическая решетка кубическая гранецентрированная, параметр  $a = 0,404$  нм. Температура плавления чистого металла 660°C, температура кипения около 2450°C.

Химически алюминий — это довольно активный металл. На воздухе его поверхность мгновенно покрывается плотной пленкой оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая препятствует дальнейшему доступу кислорода к металлу и приводит к прекращению реакции, что обуславливает высокие антикоррозионные свойства алюминия. Защитная поверхностная пленка на алюминии образуется также, если его поместить в концентрированную азотную кислоту.

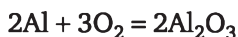
Характерная степень окисления алюминия +3, но благодаря наличию незаполненных 3p- и 3d-орбиталей (внешний электронный слой) атомы алюминия могут образовывать дополнительные донорно-акцепторные связи. Поэтому ион  $\text{Al}^{3+}$  с небольшим радиусом весьма склонен к комплексообразованию, образуя разнообразные катионные и анионные комплексы:  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ ,  $\text{AlH}_4^-$  и многие другие. Известны комплексы и с органическими соединениями.

Химическая активность алюминия весьма высока — в ряду стандартных электродных потенциалов он стоит за магнием и бериллием. Алюминий, в отличие от железа, не ржавеет. Оказывается, на воздухе металл покрывается бесцветной тонкой, но прочной «броней» из оксида, которая защищает металл от окисления. Так, если внести в пламя горелки толстую алюминиевую проволоку или пластинку тол-

щиной 0,5—1 мм, то металл плавится, но алюминий не течет, так как остается в мешочке из его оксида. Если лишить алюминий защитной пленки или сделать ее рыхлой (например, погружением в раствор ртутных солей), алюминий тут же проявит свою истинную сущность: уже при комнатной температуре начнет энергично реагировать с водой с выделением водорода:

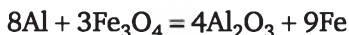


На воздухе лишенный защитной пленки алюминий прямо на глазах превращается в рыхлый порошок оксида:



Особенно активен алюминий в мелкораздробленном состоянии: алюминиевая пыль при вдувании в пламя моментально сгорает. Если смешать на керамической пластинке алюминиевую пыль с пероксидом натрия и капнуть на смесь водой, алюминий также вспыхивает и сгорает белым пламенем.

Очень высокое сродство алюминия к кислороду (энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676$  кДж/моль) позволяет ему отнимать кислород от оксидов ряда других металлов, восстанавливая их (метод алюмотермии). Самый известный пример — термитная смесь, при горении которой выделяется так много тепла, что полученное железо расплавляется:

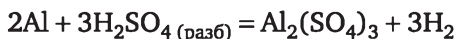


Эта реакция была открыта в 1859 г. Н. Н. Бекетовым. Таким способом можно восстановить многие металлы из их оксидов —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ .

Восстановление металлов методом алюмотермии возможно только в случае, если энергия Гиббса  $\Delta G$  реакции будет отрицательной величиной ( $\Delta G < 0$ ) — реакция обеспечивается теплотой протекание процесса.

Поэтому из оксидов металлов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  восстанавливают металлы методом алюмотермии с использованием специальных добавок.

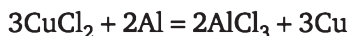
Алюминий легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием солей.



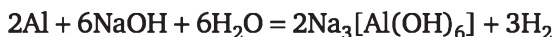
Концентрированная азотная кислота, окисляя поверхность алюминия, способствует утолщению и упрочнению оксидной пленки (так называемая пассивация металла). Обработанный таким образом алюминий не реагирует даже с соляной кислотой. С помощью электрохимического анодного окисления (анодирования) на поверхности алю-

миния можно создать толстую пленку, которую нетрудно окрасить в разные цвета.

Вытеснение алюминием из растворов солей менее активных металлов часто затруднено защитной пленкой на поверхности алюминия. Эта пленка быстро разрушается в присутствии хлорид-ионов (активаторов коррозии):

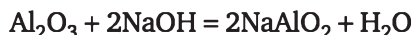


В растворах щелочей алюминий легко растворяется с выделением водорода:



(образуются и другие анионные гидроксо-комплексы).

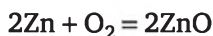
*Амфотерный характер* соединений алюминия проявляется также в легком растворении в щелочах его свежессажденного оксида и гидроксида. Кристаллический оксид (корунд) весьма устойчив к действию кислот и щелочей. При сплавлении со щелочами образуются безводные алюминаты:



Алюминат магния  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$  — полудрагоценный камень шпинель, обычно окрашенный примесями в самые разнообразные цвета.

#### 6.4.3. Химические свойства цинка

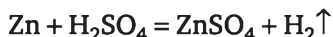
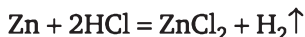
Цинк — последний *d*-элемент IV периода, поэтому он имеет завершенный предпоследний слой, на внешнем слое два валентных электрона —  $4s^2$ . Степень окисления цинка в соединениях +2. Стандартный электродный потенциал равен  $-0,76$  В, что характеризует цинк как активный металл и энергичный восстановитель. Во влажном воздухе при температуре до  $100^\circ\text{C}$  цинк быстро тускнеет, покрываясь поверхностной пленкой основных карбонатов, в сухом воздухе цинк покрывается тонкой пленкой оксида  $\text{ZnO}$ . При сильном нагревании сгорает с образованием амфотерного белого оксида  $\text{ZnO}$ :



Сухие фтор, хлор и бром не взаимодействуют с цинком на холоду, но в присутствии паров воды металл может воспламениться, образуя галогениды. Нагретая смесь порошка цинка с серой дает сульфид цинка  $\text{ZnS}$ . Сульфид цинка выпадает в осадок при действии сероводорода на слабокислые или аммиачные водные растворы солей  $\text{Zn}$ . Гидрид  $\text{ZnH}_2$  получается при взаимодействии  $\text{LiAlH}_4$  с  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  и другими соединениями цинка; это металлоподобное вещество, разлагающееся при нагревании на элементы.

Нитрид  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  — черный порошок, образуется при нагревании до  $600^\circ\text{C}$  в токе аммиака; на воздухе устойчив до  $750^\circ\text{C}$ , вода его разлагает. Карбид цинка  $\text{ZnC}_2$  получен при нагревании цинка в токе ацетилена.

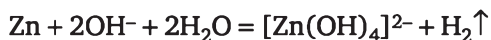
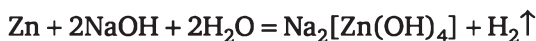
Сильные минеральные кислоты энергично растворяют цинк, особенно при нагревании, с образованием соответствующих солей. При взаимодействии с разбавленной  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяется  $\text{H}_2$ :



При взаимодействии цинка с азотной кислотой  $\text{HNO}_3$  различной концентрации образуются нитрат цинка, вода и  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

С концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  цинк реагирует, образуя соответственно воду,  $\text{SO}_2$  и соль.

Цинк — амфотерный элемент, взаимодействует с растворами щелочей с образованием растворимых в воде цинкатов и выделением водорода:



С растворами кислот и щелочей *очень чистый цинк не реагирует*. Взаимодействие начинается при добавлении нескольких капель раствора сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ . Интенсивность действия кислот и щелочей на цинк зависит от наличия в нем примесей. Чистый цинк менее реакционноспособен по отношению к этим реагентам из-за высокого перенапряжения на нем водорода.

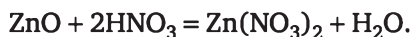
В воде соли цинка при нагревании гидролизуются, выделяя белый осадок гидроксида  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Известны комплексные соединения, содержащие цинк, например  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  и др.

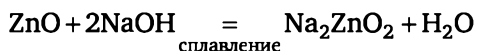
При растворении металлического цинка в растворе аммиака образуется аммиачный комплекс цинка и выделяется водород из воды:



Оксид цинка реагирует как с растворами кислот:



так и щелочами, образуя цинкаты:



Около половины производимого цинка расходуется на защиту стали от коррозии (цинкование). Поскольку цинк в ряду напряжений стоит до железа, то при попадании оцинкованного железа в коррозионную среду разрушению подвергается цинк.

Спрос на металл остается высоким благодаря бурному росту производства антикоррозионных покрытий. Для получения таких покрытий используют различные способы: погружение в расплавленный цинк (цинкование горячим способом), электролитическое осаждение, опрыскивание жидким металлом, нагревание с порошком цинка и использование красок, содержащих цинковый порошок. Оцинкованная жесть широко применяется как кровельный материал. Металлический цинк в виде брусков используют для защиты от коррозии стальных изделий, соприкасающихся с морской водой. Большое практическое значение имеют сплавы цинка — латуни (медь плюс 20—50% цинка). Для литья под давлением, помимо латуней, используется быстро растущее число специальных сплавов цинка.

## 6.5. Сплавы

**Сплавы** — это материалы, имеющие металлические свойства и состоящие из двух или большего числа химических элементов, из которых хотя бы один является металлом. Самый распространенный способ получения сплавов — затвердевание однородной смеси их расплавленных компонентов. Почти все металлы, имеющие промышленное значение, используются в виде сплавов. Так, например, все выплавленное железо почти целиком идет на изготовление обычных и легированных сталей, а также чугунов.

### 6.5.1. Сплавы на основе железа

**Сталь.** Сплавы железа с углеродом, содержащие его до 2%, называются сталями. В состав легированных сталей входят и другие элементы — хром, ванадий, никель. Сталей производится гораздо больше, чем каких-либо других металлов и сплавов, и все виды их возможных применений трудно было бы перечислить. Малоуглеродистая сталь (менее 0,25% углерода) в больших количествах потребляется в качестве конструкционного материала. Сталям свойственны также хорошие технологические свойства. К тому же они сравнительно недороги.

Благодаря этим достоинствам стали — основной конструкционный материал промышленности. Разработано около 2000 марок сталей и сплавов на основе железа.

**Чугун.** Чугуном называется сплав железа с содержанием углерода 2—4%. Важным компонентом чугуна является также кремний. Из чугуна можно отливать самые разнообразные и очень полезные изделия, например крышки для люков, трубопроводную арматуру, блоки цилиндров двигателей. В правильно выполненных отливках достигаются хорошие механические свойства материала.

Возрастающие требования техники к металлическим материалам, прежде всего в отношении их механических свойств, коррозионной

стойкости в различных агрессивных средах привели к созданию новых сплавов железа, содержащих Cr, Ni, Si, Mo, W и др.

Кроме того, для введения в сталь легирующих элементов применяются особые сплавы железа, получившие название ферросплавов.

В технике сплавы железа принято называть черными металлами, а их производство — черной металлургией.

Элементы, специально вводимые в сталь для изменения ее свойств, называются **легирующими элементами**, а сталь, содержащая такие элементы, называется **легированной**. К важнейшим легирующим элементам относятся Cr, Ni, Mn, W, Mo. Широко применяются жаростойкие сплавы на основе никеля (нихром, содержащий никель, хром и другие).

В настоящее время создано большое число нержавеющей сталей путем присадок к железу никеля, хрома, кобальта и др. Такие стали не покрываются ржавчиной, но их поверхностная коррозия имеет место, хотя и с малой скоростью. Оказалось, что при использовании легирующих добавок коррозионная стойкость меняется скачкообразно.

Установлено правило, названное правилом Таммана, согласно которому резкое повышение устойчивости к коррозии железа наблюдается при введении легирующей добавки в количестве  $1/8$  атомной доли, т.е. один атом легирующей добавки приходится на восемь атомов железа. Считается, что при таком соотношении атомов происходит их упорядоченное расположение в кристаллической решетке твердого раствора, что и затрудняет коррозию.

Легированной считают сталь, в которой содержание определенных химических элементов не менее: 0,0001% бора; 0,1% титана, циркония, ниобия, ванадия и молибдена и 1,0% других легирующих элементов.

В низколегированных сталях суммарное содержание легирующих элементов — до 5%, в среднелегированных — 5—10% и высоколегированных — более 10%.

Чем выше легированность стали, тем больше ее стоимость. Наиболее дорогими являются стали с такими легирующими элементами, как Ni, Mo, W, Co.

Низколегированные стали наиболее широко применяются в строительстве. В машиностроении используют средне- и высоколегированные стали. В этих сталях обычно содержится 0,8—1,8% Mn; 0,4—1,2% Si; 0,8—1,0% Cr; 1,0—4,5% Ni; 0,15—0,4% Mo; 0,5—1,2% W; 0,06—0,3% V; 0,03—0,09% Ti; 0,002—0,005% B.

Рассмотрим особенности и область применения различных легированных сталей.

1. Жароустойчивые стали — легируют **хромом, кремнием, алюминием и никелем**, которые при высоких температурах образуют плотные оксидные пленки. Сталь, содержащую 1% кремния и 15% хрома, можно эксплуатировать при температуре 800°C. Такие стали применяют при производстве газовых турбин, клапанов моторов, реактивных двигателей.

2. Нержавеющие стали — должны содержать до 12% **хрома** и не более 0,23% углерода, что позволяет им быть устойчивыми против



коррозии в щелочных, кислотных условиях и при высокой минерализации. Используют при изготовлении конструкций, эксплуатируемых в морской воде, например, арматура для опор Крымского моста.

3. Износоустойчивые стали — содержат до 1,3% углерода и 14% **марганца**, обладают большой способностью к упрочнению. Из такой стали изготавливают технику для строительства, ковши экскаваторов, стрелки на железнодорожных путях.

4. Конструкционные стали — это прежде всего хромированные и никелированные. Содержание **хрома** до 1,5% позволяет повысить прочность и твердость стали, а значит, расширить ее эксплуатационные характеристики при возведении высотных и большепролетных зданий. Введение до 5% **никеля** позволяет повысить коррозионную устойчивость в агрессивных средах, в том числе и газовых, что позволяет эксплуатировать изделия из них в нефтегазовой промышленности.

5. Инструментальные стали — при строительстве требуется большое число инструментов, которые по прочности должны быть выше, чем строительные материалы. Наиболее высокая износоустойчивость достигается при введении в качестве легирующей добавки **вольфрама** до 1,5%, но поскольку он дорог, то его заменяют композициями Cr 1,2—1,6%, Mn 0,4—1,1%, Si 0,4%.

### Маркировка легированных сталей

Легированные стали маркируют сочетанием цифр и букв, обозначающих химические элементы в составе стали. Цифры, расположенные перед буквенной частью маркировки, показывают содержание углерода в стали. Первые две цифры показывают содержание углерода в сотых долях процента, однозначное число — в десятых долях процента. При содержании углерода около 1% цифру перед буквенными обозначениями опускают.

Содержание углерода в легированной стали, как и в случае углеродистой стали, характеризует ее назначение (инструментальная сталь или конструкционная).

Обратим внимание, что по числу цифр или по их отсутствию перед буквенной частью маркировки можно определить назначение легированной стали. *Однозначное число* и его отсутствие указывает, что данная марка стали рекомендуется для изготовления инструмента. *Многочисленные числа* в начале маркировки показывают, что сталь имеет конструкционное назначение.

Для маркировки используют обозначение введенных в состав стали легирующих элементов буквами русского алфавита: Н — никель; Х — хром; К — кобальт; М — молибден; Г — марганец; Д — медь; Р — бор; Б — ниобий; Ц — цирконий; С — кремний; П — фосфор; Ч — редкоземельные металлы; В — вольфрам; Т — титан; Ф — ванадий; Ю — алюминий.

Первые цифры в маркировке сталей указывают среднее содержание углерода: сотые доли процента — конструкционные стали; десятые доли процента — инструментальные стали.



Цифры, стоящие после буквы, указывают содержание данного химического элемента в процентах. Отсутствие цифры после буквы означает, что содержание данного элемента в стали около 1%. Исключения составляют те химические элементы, содержание которых в стали, при отсутствии стоящих за буквенными обозначениями элемента цифр, составляет соответственно десятые (титан Т, цирконий Ц, ниобий Б, ванадий Ф, молибден М) и тысячные (бор В) доли процента.

Маркировка сложнoleгированных сталей несколько отличается от маркировки легированных сталей конструкционного и инструментального назначения.

Например, шарикоподшипниковые стали обозначают буквой Ш, быстрорежущие — буквой Р (от англ. *rapid* — быстрый), автоматные — буквой А, которые ставят в начале буквенной части маркировки.

Легированные стали обыкновенного качества не выпускают. Высококачественные и особовысококачественные легированные стали обозначают соответственно буквами А и Ш в конце маркировки. Буква А, находящаяся в начале маркировки, обозначает автоматную сталь.

Особовысококачественные стали (содержание вредных примесей — менее 0,015% серы и 0,025% фосфора) получают в процессе электрошлакового переплава стали, что нашло отражение в маркировке сталей этой группы в виде буквы Ш после дефиса в конце марки. Остальные легированные стали относятся к группе качественных сталей.

При описании легированных сталей вместо текстового названия химических элементов используют их символы, которые приведены в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. На примере маркировки ряда легированных сталей рассмотрим, какую информацию она содержит.

12Х18Н9Т — 0,12% С, т.е. сталь имеет конструкционное назначение; 18% Cr; 9% Ni; 0,1% Ti; сталь качественная — содержание S и P не более 0,04% каждого.

9ХС — 0,9% С, т.е. сталь инструментальная; 1% Cr; 1% Si; сталь качественная, — S и P менее 0,04% каждого.

ХВГ — 1% С, т.е. сталь инструментальная; 1% Cr; 1% W; 1% Mn; сталь качественная — S и P менее 0,04% каждого.

38Х2МЮА — 0,38% С, т.е. сталь конструкционная; 2 % Cr; 0,1% Mo; 1% Al; сталь высококачественная — S и P менее 0,03% каждого.

08Х13-Ш — 0,08% С, т.е. сталь конструкционная; 13% Cr; сталь особо высококачественная — S и P менее 0,025% каждого.

ШХ15 — 1% С, шарикоподшипниковая сталь; 1,5% Cr; сталь качественная — S и P менее 0,04% каждого. Обратим внимание, что содержание хрома в марке ШХ15 не 15%, как было бы при отсутствии буквы Ш в начале маркировки, а 1,5%.

Р18 — 1% углерода, быстрорежущая сталь, 18% W; сталь качественная — S и P менее 0,04% каждого. Обратим внимание, что наличие вольфрама в маркировке не отражено буквенным обозначением. В быстрорежущей стали первые цифры всегда обозначают содержание вольфрама.

Экспериментальные марки сталей до накопления данных, необходимых для их включения в ГОСТ, маркируют сочетанием букв ЭИ или ЭП и цифр, означающих порядковый номер марки стали. Первая буква обозначает завод, выпускающий данную марку стали, вторая — характеризует уровень отработанности технологии производства данной марки: исследовательская или пробная. Информация о химическом составе стали в маркировке отсутствует. Например, ЭИ415 — исследовательская марка стали, выпускаемая заводом ОАО «Электросталь», порядковый номер марки 415.

### Области применения легированных сталей

**Стали конструкционные.** Сталь улучшенная марки 30ХГСА (0,28—0,34% С; 0,8—1,1% Cr; 0,8—1,1% Mn и 0,9—1,2% Si) подвергается закалке от 830—850°C в масле и высокому отпуску при 600°C на сорбит (рис. 6.1) с получением высоких значений прочности и пластичности. Применяется для изготовления осей, болтов, крепежей, заклепок и др.

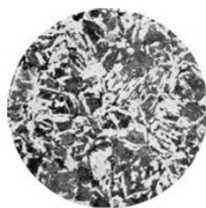


Рис. 6.1. Микроструктура 30ХГСА

**Сталь рессорно-пружинная марки 60С2** (0,57—0,65% С; 0,6—0,9% Mn и 1,5—2% Si) работает в условиях знакопеременных нагрузок, например в конструкциях большепролетных зданий или мостов. Для обеспечения требуемых свойств упругих значений ее подвергают закалке от 820—840°C в масле и отпуску при 350—400°C на троостит ( $\text{Fe}_\alpha(\text{C})_{\text{пер}} + \text{Fe}_\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ).

**Сталь шарикоподшипниковая марки ШХ15** (0,95—1,05% С; 1,3—1,65% Cr и 1,5—2% Si) работает в условиях поверхностного износа и высоких контактных напряжений (усталостных). Для обеспечения требуемых свойств она закаливается от 830—850°C в масле и отпускается при 140—160°C на мартенсит. На рис. 6.2 показана структура нормально нагретой стали с мелкоигольчатым мартенситом и равномерно распределенными карбидами хрома.

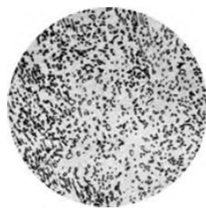
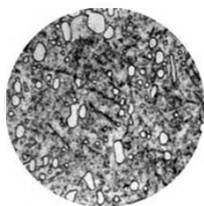


Рис. 6.2. Микроструктура стали ШХ15

**Сталь инструментальная (карбидного класса).** Сталь быстрорежущая марки P18 (0,7—0,8% C; 3,8—4,4% Cr; 17,5—19% W и 1—4,4% V) работает в условиях разогрева режущей кромки до 600°C. Ее используют для изготовления металлорежущих изделий и строительного инструмента. Микроструктура такой стали в литом состоянии состоит из темного сорбитообразного перлита, светлых карбидов и «скелетного» вида ледебуритной эвтектики (рис. 6.3). Последующая ковка или прокатка разрушают эвтектику. Термообработка стали P18 состоит из отжига, закалки и трехкратного отпуска. После отжига структура состоит из темного цвета сорбитообразного перлита, светлых крупных первичных карбидов, выделившихся из жидкости при кристаллизации, и более мелких светлых вторичных карбидов, выделившихся из аустенита. Из-за низкой теплопроводности нагрев быстрорежущей стали P18 до 850°C проводят медленно, а затем до 1280°C быстро, во избежание окисления и обезуглероживания.



**Рис. 6.3. Микроструктура литой быстрорежущей стали P18**

После закалки стали в масле получается структура, состоящая из мартенсита (50%), остаточного аустенита (30%) и карбидов (20%). Но под микроскопом при указанном увеличении мартенсит не виден. После закалки сталь имеет твердость HRC 60—62.

Для устранения остаточного аустенита, имеющего пониженную теплопроводность, твердость, и ухудшающего тем самым режущую способность инструмента, закаленную сталь марки P18 подвергают трехкратному отпуску при 560°C с часовой выдержкой. После окончательного отпуска структура стали состоит из игольчатого мартенсита и светлых карбидов. Количество остаточного аустенита уменьшается до 2%, а твердость повышается до HRC65.

**Стали с особыми свойствами.** Нержавеющая сталь мартенситного класса марки 30X13 (0,26—0,35% C, 12—14% Cr) работает в слабоагрессивных средах (водных растворах солей, азотной и некоторых органических кислотах). Закаливается от 1050—1100°C в масле и отпускается (в зависимости от эксплуатационных условий работы детали) при 200°C на мартенсит или при 700°C на сорбит. В низкоотпущенном состоянии сталь применяют для изготовления игл карбюраторов, пружин и др., а в высокоотпущенном — для валов, зубчатых колес, болтов и др.

Нержавеющая сталь аустенитного класса марки 12X18H9 (0,12% C, 17—19% Cr, 8—10% Ni) работает в средах повышенной агрессив-

ности (муравьиная, уксусная, щавелевая и другие кислоты). Для предотвращения выпадения из твердого раствора стали карбидов хрома, сохранения в ней однофазной структуры и высокоантикоррозионных свойств эта сталь закаливается в воде от 1050—1100°C. После закаливания сталь имеет структуру аустенита с линиями сдвига. Эту сталь применяют для трубопроводов, обшивок, различных емкостей.

**Жаропрочная и жаростойкая сталь аустенитного класса марки 45X14H14BCM** (0,45% С, 14% Cr, 14% Ni, 2—2,5% W и 0,2—0,4% Mo) работает в условиях высоких температур (до 1000°C), сохраняет длительное время жаростойкость и жаропрочность без образования заметных остаточных деформаций. После закаливания в воде от 1050—1300°C сталь имеет структуру аустенита, а после закаливания и старения при 750°C структура состоит из аустенита и карбидов. Сталь применяют для изготовления клапанов мощных двигателей и трубопроводов, в строительстве мостов.

### 6.5.2. Сплавы алюминия

По масштабам применения алюминий и его сплавы занимают второе место после железа и его сплавов. Широкое применение алюминия в различных областях техники и быта связано с совокупностью его физических, механических и химических свойств: малой плотностью, коррозионной стойкостью в атмосферном воздухе, высокой тепло- и электропроводностью, пластичностью и сравнительно высокой прочностью. Алюминий легко обрабатывается различными способами — ковкой, штамповкой, прокаткой и др.

Чистый алюминий применяют для изготовления электрических проводов (электропроводность алюминия составляет 65,5% от электропроводности меди, но алюминий более чем в три раза легче меди, поэтому алюминий часто заменяет медь в электротехнике). Основная же часть выплавленного алюминия расходуется на получение различных сплавов. Сплавы алюминия отличаются малой плотностью, повышенной (по сравнению с чистым алюминием) коррозионной стойкостью и высокими технологическими свойствами: высокой тепло- и электропроводностью, жаропрочностью, прочностью и пластичностью. На поверхности сплавов алюминия легко наносятся защитные и декоративные покрытия.

Разнообразие свойств алюминиевых сплавов обусловлено введением в алюминий различных добавок, образующих с ним твердые растворы или интерметаллические соединения. Основную массу алюминия используют для получения легких сплавов — дуралюмина (94% Al, 4% Cu, по 0,5% Mg, Mn, Fe и Si), силумина (85—90% Al, 10—14% Si, 0,1% Na) и др. Силумин после закаливания приобретает особую твердость и становится примерно в 7 раз прочнее чистого алюминия. В то же время он почти втрое легче железа. Производятся также высокопрочные, криогенные (устойчивые к морозам) и жаропрочные сплавы. Сравнительно дешевая алюминиевая бронза (до 11% Al) обладает высокими механи-

ческими свойствами, она устойчива в морской воде и даже в разбавленной соляной кислоте, поэтому используется в облицовке строительных конструкций.

Особо следует отметить окрашенные пленки из оксида алюминия на поверхности металлического алюминия, получаемые электрохимическим путем. Покрытый такими пленками металлический алюминий называют анодированным алюминием. Из анодированного алюминия, по внешнему виду напоминающему золото, изготавливают различные декоративные строительные конструкции, например лестничные ограждения или купола храмов. В настоящее время **четвертая часть всего алюминия идет на нужды строительства.**

**Взаимодействие алюминия с легирующими элементами.** Основными легирующими элементами сплавов на основе алюминия являются медь, магний, марганец, цинк, кремний, никель. Эти элементы ограниченно растворяются в алюминии — растворимость их зависит от температуры. При понижении температуры растворимость уменьшается. Они могут образовывать с алюминием химические соединения, ряд из которых вызывает упрочнение сплавов при термической обработке. Железо, неизбежная примесь, практически не растворяется в алюминии и находится в виде химического соединения.

**Классификация алюминиевых сплавов.** В авиапромышленности в настоящее время применяются около 50 марок алюминиевых сплавов. По характеру обработки и применению все алюминиевые сплавы могут быть подразделены на три группы

**1. Сплавы, деформируемые прокаткой,** прессованием, волочением и поставляемые в виде листов, труб различных профилей. К ним относятся дуралюмины, высокопрочные алюминиевые сплавы, а также двухкомпонентные алюминиевые сплавы алюминия с магнием и марганцем. Они обозначаются соответственно буквами Д, В, АМ.

**2. Сплавы, деформируемые ковкой,** штамповкой (обозначаются буквами АК).

**3. Литейные сплавы** (обозначаются буквами АЛ).

Особенности химического состава, термической обработки, технологии изготовления, состава полуфабрикатов из алюминиевых сплавов обозначаются буквами, стоящими после маркировки:

- А — сплав высококачественный;
- М — отожженный (мягкий);
- Т — закаленный и естественно состаренный;
- Т1 — закаленный и искусственно состаренный;
- Н — нагартованный;
- Н1 — усиленно нагартованный (нагартовка листа –20%);
- Б — указывает, что данный листовой материал не плакирован;
- УП — с утолщенной плакировкой.

Для **обозначения степени чистоты** по содержанию вредных примесей — железа и кремния — в конце марки сплава ставятся буквы:

- Пч — практически чистый;



- Ч — чистый;
- Оч — очень чистый.

**Термическая обработка алюминиевых сплавов.** Алюминиевые сплавы, содержащие в качестве легирующих элементов медь, цинк и некоторые другие, могут упрочняться в результате термической обработки.

Для алюминиевых сплавов медь — основной второй компонент, и поэтому структурные превращения при термической обработке целесообразно рассмотреть на примере сплава алюминий — медь, тем более что введение других легирующих элементов кроме или вместо меди не вносит принципиальных изменений.

Упрочняющая термическая обработка алюминиевых сплавов основана на изменении растворимости легирующих элементов в алюминии, а конкретно для сплава Al—Cu — на изменении растворимости меди в алюминии. Эти сплавы подвергаются закалке, обработке на возврат и отжигу.

Закалка применяется для повышения прочности сплавов. Для закалки производят нагрев до температуры, при которой легирующие элементы полностью растворяются в алюминии. Если сплав системы алюминий — медь содержит 4% меди (рис. 6.4), то его необходимо нагреть до температуры  $t_2$ , при которой образуется однородный твердый раствор. При нагреве до температуры  $t_2$  не все химические соединения растворяются и, следовательно, не вся медь будет использована для упрочнения. Перегрев сплава, т.е. нагрев до температуры  $t_3$ , вызывает рост зерен твердого раствора, окисление и оплавление границ зерен, т.е. пережог сплава.

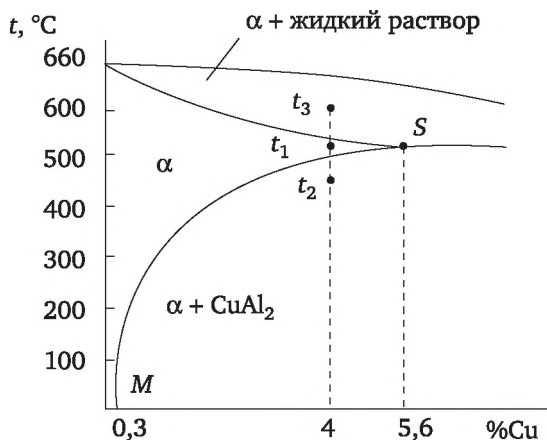


Рис. 6.4. Температура нагрева сплава системы Al—Cu для закалки

Охлаждение сплава после нагрева производят в холодной проточной воде для получения пересыщенного твердого раствора и предупреждения его распада во время охлаждения. Пересыщенный твердый раствор при нормальной температуре сохраняется непродолжительное время —

от 1 до 2 ч, в зависимости от марки сплава. Сплавы в состоянии пересыщенного твердого раствора обладают высокой пластичностью. Это используется для технологических операций, связанных с пластической деформацией (штамповка, отбортовка, расклепка заклепок и т.д.). По истечении указанного времени начинается процесс распада пересыщенного твердого раствора. Этот процесс называется **старением**.

**Сущность процесса старения сплавов.** Скорость распада пересыщенного твердого раствора зависит от температуры, поэтому процесс старения при низких температурах идет медленно, а при высоких — быстро. Процесс старения, протекающий при нормальной температуре, называется *естественным* старением, а при повышенных температурах — *искусственным* старением.

При естественном старении из пересыщенного неустойчивого твердого раствора выделяются атомы меди, которые концентрируются в определенных плоскостях кристаллических решеток твердого раствора, в результате чего образуются зоны с повышенным содержанием меди, называемые зонами Гинье—Престона по имени ученых, обнаруживших их рентгеновским методом. Эти зоны настолько малы, что даже не видны под электронным микроскопом. Зоны Гинье—Престона, образующиеся при естественном старении, имеют толщину двух—трех атомных слоев, а диаметр около 5 нм. Они не нарушают однородности твердого раствора, так как не имеют границ раздела с твердым раствором, однако тормозят процесс пластической деформации, так как препятствуют перемещению дислокаций по плоскостям сдвига, в результате чего повышается прочность и твердость сплава, а пластичность снижается. Процесс образования зон Гинье—Престона при естественном старении заканчивается через 5—7 суток.

Искусственное старение протекает при нагреве сплава до 120—200°C. При таких температурах старение заканчивается через 10—20 ч.

При искусственном старении также образуются зоны Гинье—Престона, но больших размеров, чем при естественном старении. Толщина их 1,0—4 нм, а диаметр 20—30 нм. Поэтому количество этих зон при искусственном старении меньше, а следовательно, и сплавы в результате искусственного старения получают меньшее упрочнение.

При увеличении выдержки при повышенных температурах старения зоны Гинье—Престона объединяются в более крупные, а затем превращаются в частицы химических соединений типа  $\text{CuAl}_2$ , в результате чего происходит разупрочнение сплава. Поэтому при искусственном старении устанавливается строго определенное время выдержки.

**Обработка на возврат.** Естественное состаренное состояние сплава является неустойчивым. Если недолго выдержать подвергнутый естественному старению алюминиевый сплав при температуре 150—250°C, то он разупрочняется и приобретает свойства, характерные для свежезакаленного сплава. Прочность и твердость его снижаются, а пластичность повышается. Это происходит потому, что образовавшиеся при естественном старении небольшие участки зон Гинье—Престона рас-



сасываются (растворяются). Этим объясняется явление возврата. После возврата сплав приобретает способность к старению.

Обработка на возврат применяется для разупрочнения закаленных и естественно состаренных алюминиевых сплавов, у которых основным легирующим элементом является медь. Такая обработка может успешно использоваться в полевых условиях при ремонте: рихтовании вмятин, отбортовке листов, правке изогнутых деталей и т.п.

**Отжиг.** Отжиг применяется для разупрочнения закаленных и состаренных алюминиевых сплавов в целях обеспечения их обработки путем пластического деформирования (ковка, штамповка, отбортовка и т.п.). Для отжига материал нагревают до температуры 370–390°C в течение 60–90 мин. После нагрева скорость охлаждения роли не играет.

При отжиге зоны Гинье-Престона объединяются в более крупные, а затем превращаются в зерна химического соединения типа  $\text{CuAl}_2$ . После отжига сплав не стареет.

**Коррозионно-стойкие высокопластичные сплавы для сварных конструкций.** Для изготовления расходных подвесных баков, трубопроводов, сварных конструкций Керченского моста в подводной части применяются сплавы АМц и АМг (табл. 6.4).

Таблица 6.4

**Химические составы и механические свойства коррозионно-стойких сплавов**

Марка сплава	Состав, %			Механические свойства	
	Mn	Mg	Ti	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\delta$ , %
АМг5	0,65	5,3	0,06	300	20
АМг6	0,65	6,3	0,06	340	20
АМц	1,30	—	—	130	23

Марганец и магний придают сплавам высокую коррозионную стойкость. Титан улучшает свариваемость сплавов. При термической обработке эти сплавы не упрочняются. Их прочность можно повысить путем нагартовки (обкатка полученных слитков — роликами, зубчатыми колесами, ударными инструментами и др.).

**Сплавы для заклепок.** Основным методом соединения деталей из алюминиевых сплавов в конструкциях является клепка.

Сплавы для заклепок должны обладать высокой пластичностью и высокой прочностью на срез. Для изготовления заклепок применяют сплавы Д18, В65, В94, а также Д16, Д19, АМг5, АМц.

Наиболее широкое применение для изготовления заклепок находят сплавы Д18 и В65. Особенное их достоинство — способность расклепываться в любое время после старения. Состав и свойства этих сплавов приведены в табл. 6.5.

**Литейные алюминиевые сплавы.** Литейные сплавы применяются для изготовления деталей сложной конфигурации — корпусов различных агрегатов, пилонов, фитингов и т.д.

Таблица 6.5

**Химические составы и свойства сплавов для заклепок**

Марка сплава	Состав, %			Механические свойства		
	Cu	Mg	Mn	$\tau_{ср.}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
Д18	2,6	0,35	—	200	300	24
В65	4,2	0,2	0,4	260	400	20

Лучшими литейными сплавами являются эвтектические сплавы. Они имеют малый температурный интервал кристаллизации, хорошую жидкотекучесть и малую усадку. К этим сплавам относятся силумины (АЛ2, АЛ4, АЛ5, АЛ9).

Наиболее широкое применение силумины нашли в сантехнических изделиях. Состав и механические свойства этого сплава представлены в табл. 6.6. Этот сплав состоит из эвтектики, представляющей собой механическую смесь зерен твердого раствора на основе алюминия и чистого кремния.

Таблица 6.6

**Химический состав и механические свойства литейного сплава АЛ9**

Состав, %		Механические свойства		
Si	Mg	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{100}^{300}$ , МПа
7	0,3	220	3	30

Для получения мелкозернистой структуры сплав подвергается модифицированию введением в расплав солей фтористого и хлористого кальция в количестве 2% от массы сплава.

## 6.6. Коррозия металлов и сплавов

### 6.6.1. Виды коррозии металлов

Одним из основных факторов, снижающих надежность и долговечность металлических конструкционных материалов, является коррозия металлов.

Под выражением «коррозия металлов» понимают самопроизвольное окисление металлов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

По характеру разрушения выделяют два типа коррозии:

1) **общая (или сплошная)** коррозия — корродирует вся поверхность металла;

2) **местная** коррозия — коррозии подвергаются определенные участки металла.

Местная коррозия бывает различных видов:

— *язвенная* — коррозия проникает вглубь металла;  
— *точечная* — разрушаются отдельные участки поверхности металла;

— *межкристаллитная* коррозия — процесс коррозии распространяется по границам зерен металл-сплав (например, алюминий сплавляется хромоникелем).

По механизму коррозионного процесса различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию. При химической коррозии окисление металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды происходит одновременно.

1. **Химическая** коррозия — атомы металла непосредственно взаимодействуют с молекулами агрессивной среды: кислородом, водой, газами и др. Химическая коррозия может быть:

— *газовая* — окисление металла кислородом воздуха, сернистым газом, продуктами сгорания топлива.

#### Пример

На поверхности металла, например, железа, одновременно протекают два процесса: процесс окисления железа и процесс восстановления кислорода. При этом электроны от атомов железа непосредственно переходят к молекулам кислорода (рис. 6.5).

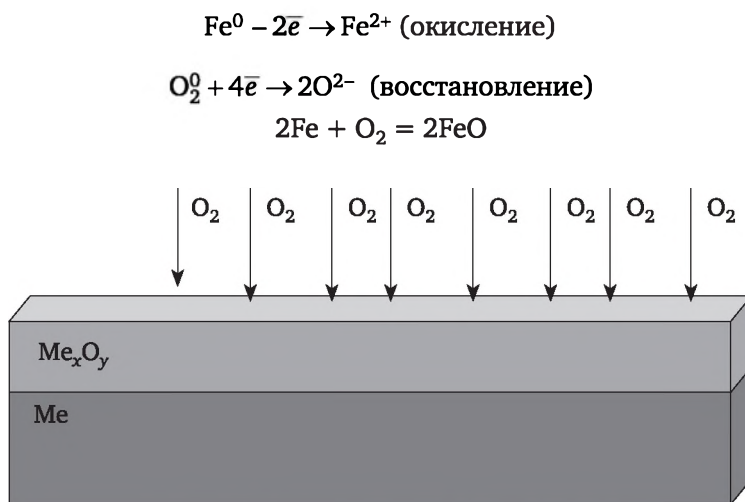
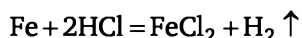


Рис. 6.5. Схема химической коррозии

— *жидкостная* — коррозия в жидкой среде, например, в кислот:



Жидкостная коррозия может протекать в горюче-смазочных материалах.

2. Электрохимическая коррозия — это процесс, протекающий по законам электрохимической кинетики и состоящий из двух сопряженных между собой реакций: анодное окисление металла и катодное восстановление окислителя (деполяризатора). Условием протекания электрохимической коррозии является наличие электролита — электропроводной среды.

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

Роль катодов выполняют: примеси, включения, нарушенная защитная пленка, ржавчина, зерна графита, грязь и т.д. В среде электролита система из основного металла (анод) и катода образуют большое число микрогальванических короткозамкнутых элементов. Электролитами могут быть: морская вода; вода в воздухе, содержащая  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ; ионы водорода и другие окислители (рис. 6.6).

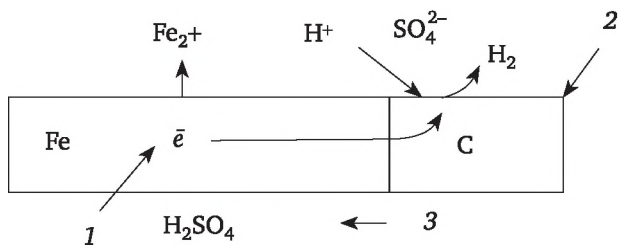
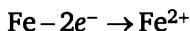


Рис. 6.6. Схема электрохимической коррозии железа в растворе кислоты:  
1 — железо (анод); 2 — включения графита (катод);  
3 — электролит (серная кислота)

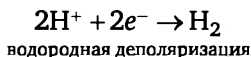
Сложность коррозионного процесса заключается в том, что на одной и той же поверхности происходят одновременно два процесса, противоположных по своему химическому смыслу: окисление металла и восстановление окислителя. Оба процесса должны протекать сопряженно, чтобы сохранялось равенство числа электронов, отдаваемых металлом и присоединяющихся к окислителю в единицу времени. Только в этом случае может наступить стационарное состояние.

Как и при работе гальванического элемента, при электрохимической коррозии происходит окисление восстановителя, восстановление окислителя, движение ионов в растворе электролита и электронов в металле. Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи — коррозионный элемент является короткозамкнутым. Электроны при коррозии не выходят из корродирующего металла, а движутся внутри металла, переходя от анодных участков к катодным. Химическая энергия реакции окисления металла не передается в виде работы, а лишь в виде теплоты.

На анодных участках происходит реакция окисления железа:



На катодных участках происходит восстановление водорода:



Работа таких микрогальванических пар может быть объяснена на основе величины стандартных электродных потенциалов.

Скорость электрохимических процессов зависит главным образом от потенциала металла.

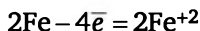
### Пример

Коррозия железа при контакте с медью (среда — влажный воздух) (рис. 6.7). Анод имеет алгебраически меньшую величину электродного потенциала (анод — Fe; Cu — катод):

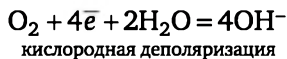
$$\varphi^0(\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ В};$$

$$\varphi^0(\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ В}.$$

На аноде протекает процесс окисления железа:

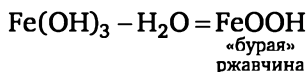
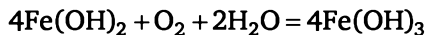
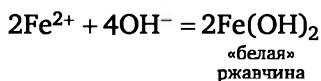


На катоде электроны ассимилируются молекулам кислорода:



Медь служит проводником электронов.

Вторичные процессы:



Причиной электрохимической коррозии является контакт металлов с различными потенциалами в электропроводной среде, возникновение микрогальванического элемента.

**Почвенная коррозия.** Сложной разновидностью электрохимической коррозии является коррозия труб, уложенных в почве. Здесь играют роль химические и физические свойства почвы и кислород, проникающий через слой почвы к металлу. Наиболее важными факторами, влияющими на скорость коррозии в почве, являются: содержание влаги в почве и ее

pH, электропроводность почвы, воздухопроницаемость почвы и, наконец, электродный потенциал металла, контактирующего с почвой.

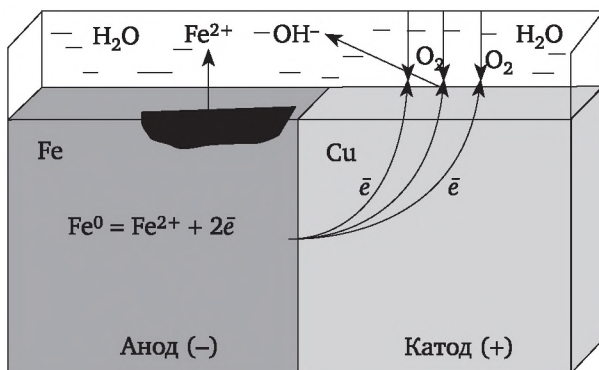


Рис. 6.7. Схема электрохимической коррозии в короткозамкнутом коррозионном гальваническом элементе

### Пример

Подземный трубопровод переходит из глинистых почв в песчаные почвы (рис. 6.8). В почве присутствуют кислород и вода, в которой могут находиться растворимые вещества из почвы.

Доступ кислорода к трубе в песчаной и глинистой почвах различен (неравномерная аэрация). По этой причине на участке трубы, где глинистая почва переходит в песчаную, будут возникать анодные и катодные участки.

Разрушение металла будет происходить на анодном участке, там, где концентрация окислителя меньше, т.е. в глинистой почве. Катодными будут участки, с большим доступом кислорода — те, что находятся в песке

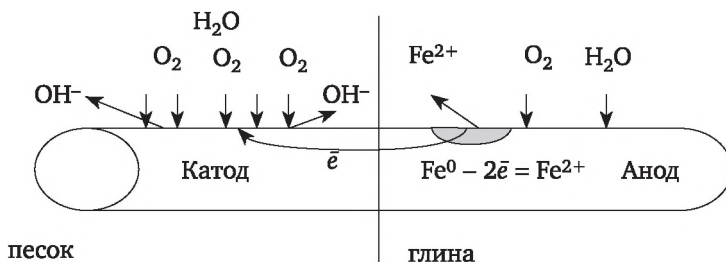
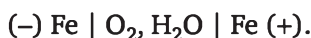
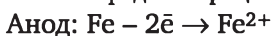


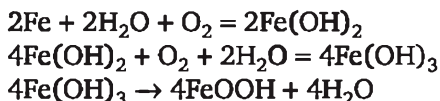
Рис. 6.8. Схема коррозии железа в почве с разным доступом кислорода

Для данного случая коррозионный гальванический элемент можно представить в таком виде:



Электродные процессы:



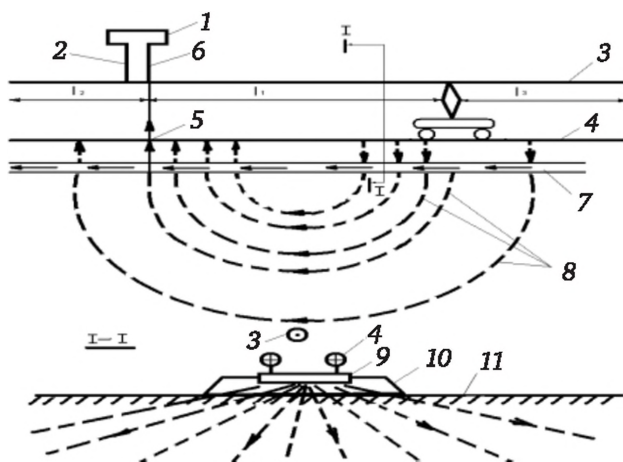


**Коррозия под действием блуждающих токов.** Большую роль в процессах подземной коррозии металлов играют блуждающие токи, т.е. токи посторонних источников. Например, если наземный трубопровод находится вблизи электрифицированной железной дороги, работающей на постоянном токе, то при этом рельсы играют роль катода. Часть электронов ответвляется, почва — электролит, а труба станет анодом произвольно возникшей электролизной системы.

Чем ниже значение pH (кислая среда), выше влажность и электропроводность почвы, тем сильнее протекает коррозия.

При коррозии подземных сооружений блуждающими токами, вызванными внешними источниками (рельсовые электрические дороги постоянного тока внутривозовского транспорта, трамваев, метрополитена, магистральных и пригородных сообщений), эффект разрушения металла количественно намного превосходит эффект разрушения его почвенной коррозией в сопоставимых условиях.

Упрощенная картина поля блуждающих токов рельсовой электрической дороги постоянного тока показана на рис. 6.9. Система подвода тока к электропоезду состоит из контактного провода и рельсов. Поскольку рельсы не изолированы от земли, часть тока ответвляется из них в землю и затем возвращается в рельсы в зоне отсасывающего пункта. Эту часть тяговых токов (токи утечки из рельсов) и называют блуждающими токами.



**Рис. 6.9. Упрощенная картина распределения блуждающих токов:**

- 1 — преобразовательная подстанция; 2 — питающая линия; 3 — контактный провод; 4 — рельсы; 5 — отсасывающий пункт; 6 — отсасывающая линия; 7 — подземное сооружение (трубопровод, кабель); 8 — воображаемые линии блуждающих токов в земле; 9 — шпалы; 10 — балласт; 11 — грунт



При прохождении через грунт блуждающие токи частично заходят в металлические подземные сооружения. В зонах входа блуждающих токов подземные сооружения имеют отрицательный потенциал относительно грунта — катодные зоны. Зоны, в которых блуждающие токи покидают подземное сооружение, называют анодными — здесь токи возвращаются в рельсы. В этих зонах, как и при почвенной коррозии, происходит коррозионное разрушение металла подземных сооружений блуждающими токами. Количество металла, выносимого из сооружения в грунт, пропорционально значению блуждающих токов, проходящих через металлические части сооружений, и времени их действия (см. рис. 6.9).

Факторами, определяющими характер и размеры коррозии блуждающими токами, являются:

- значение и направление блуждающих токов;
- переходное сопротивление между грунтом и сооружением;
- продольное сопротивление сооружения;
- взаимное расположение источников блуждающих токов и трасс подземных сооружений;
- состояние защитных покровов на сооружениях.

Значение блуждающих токов в грунте зависит от силы тока в рельсах электрической дороги, протяженности различных участков схемы рельсовой сети, продольного сопротивления рельсов и переходного сопротивления между рельсами.

### 6.6.2. Методы защиты металлов от коррозии

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяются различные методы защиты. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае, а также экономической целесообразностью. Любой метод защиты изменяет ход коррозионного процесса, уменьшая его скорость или прекращая его полностью. Коррозионные диаграммы, наиболее полно характеризующие коррозионный процесс, должны отражать изменения протекания процесса коррозии, наблюдаемые в условиях защиты. Коррозионные диаграммы можно использовать при разработке возможных путей предохранения металла от коррозии. Они служат основой для выяснения принципиальных особенностей того или иного метода. На таких диаграммах постулируется линейная зависимость между плотностью тока и потенциалом каждой частной реакции. Эффективность защиты выражают через коэффициент торможения  $\gamma$  или степень защиты  $Z$ . Коэффициент торможения показывает, во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате применения данного способа защиты:

$$\gamma = \frac{i_c}{i_c^1}, \quad (6.1),$$

где  $i_c$  и  $i_c^1$  — скорость коррозии до и после защиты.

Степень защиты указывает, насколько полно удалось подавить коррозию благодаря применению данного метода:

$$Z = \frac{i_c - i_c^1}{i_c} \cdot 100\%, \quad (6.2).$$

### Металлические и химические покрытия

Защита металлов покрытиями — это один из эффективных и относительно дешевых методов предотвращения коррозии. Выделяют следующие методы защиты:

1. Покрытия из лакокрасочных материалов, включая противокоррозионные лаки, эмали. Они предотвращают поступление кислорода из окружающей среды к металлическому изделию. Основным недостатком является низкая износоустойчивость, малое противодействие механическим воздействиям и трению. Наиболее широко распространены в строительстве ввиду дешевизны и возможности реализации декоративных функций.

2. Создание защитных слоев из смазочных материалов и битумов. В основном применяется в технике, в строительном деле применяют для защиты надземных конструкций, креплений, болтов и т.п.

3. Покрытие металлоконструкции оксидами, фосфатами, сульфатами этих металлов. Обычно обработка ведется на готовом изделии и выглядит неэстетично, поэтому имеет узкое применение в строительстве. Например, при ржавлении петель ворот можно обработать их фосфорной кислотой, на первом этапе она удалит ржавчину, а на втором создаст защитный слой из фосфата железа, который предотвратит дальнейшее ржавление.

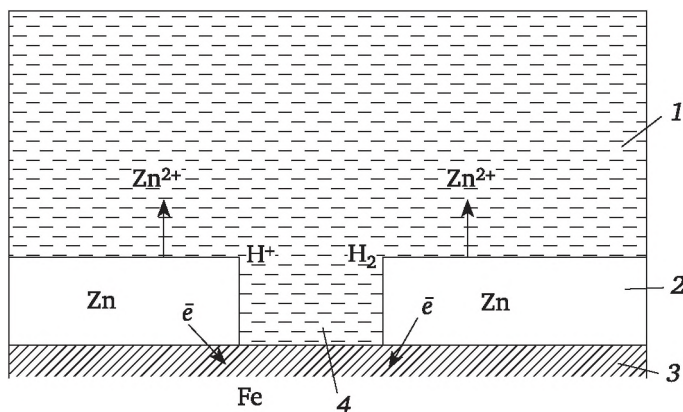
4. Нанесение металлических покрытий, имеющих другие значения электроотрицательности или физически изолирующих защищаемый металл от окружающей среды. Например, металлопрофиль защищают нанесением слоя из цинка, предотвращающего коррозию железа, что увеличивает срок его эксплуатации. Физически изолирующим покрытием является, например, хромирование и никелирование железа, но это затратный, поэтому мало используемый в строительстве прием.

---

*Защитные покрытия для металлических трубопроводов: противокоррозионная изоляция, битумные покрытия, полимерные покрытия (липкие пленки, полиэтилено-песчаная изоляция); покрытие эмалью этиноль; цементные и цементно-битумные покрытия; для силовых кабелей — поливинилхлоридные оболочки.*

---

Металлические покрытия бывают анодными и катодными. *Анодные* покрытия имеют *более отрицательный потенциал*, чем потенциал основного металла, примером анодного покрытия может служить цинк на стали. Коррозии подвергается анодное покрытие (рис. 6.10).



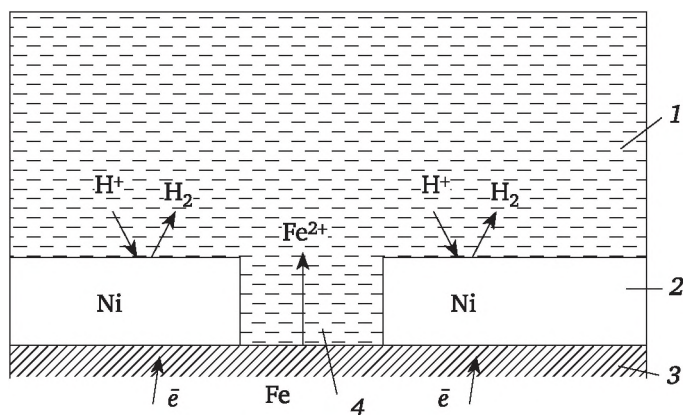
**Рис. 6.10. Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении анодного покрытия:**

1 — раствор; 2 — покрытие; 3 — основной металл; 4 — нарушение покрытия

В этом примере основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует.

**Катодные покрытия** имеют большую величину потенциала, чем основной металл. Для защиты стали в качестве катодных покрытий используют Ni, Sn, Cu, Ag. При повреждении покрытия коррозии подвергается основной металл (рис. 6.11).

Потенциалы металлов меняются в зависимости от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия. Так, покрытие стали оловом в растворе  $H_2SO_4$  — катодное, а в растворе органических кислот — анодное.



**Рис. 6.11. Схема коррозии металла в кислой среде при нарушении катодного покрытия:**

1 — раствор; 2 — покрытие; 3 — основной металл; 4 — нарушение покрытия

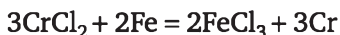
Для нанесения металлических защитных покрытий применяются различные способы:

- электрохимический (гальванические покрытия);
- погружение в расплавленный металл;
- металлизация;
- термодиффузионный;
- химический.

Из расплава получают покрытие цинком (горячее цинкование) и оловом (горячее лужение).

*Металлизация* — способ получения металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов, большие баки и др.). При этом способе расплавленный металл при помощи струи сжатого воздуха наносится на защищаемую поверхность. Этим методом можно получить слои почти любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом. К преимуществам этого способа относятся возможность нанесения покрытия на собранные конструкции. Иногда для повышения коррозионной стойкости поры покрытия заполняют термопластичными смолами.

При *термодиффузионном* способе нанесения покрытия изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл. Таким путем получают покрытия алюминием (алитирование) и цинком. Иногда покрытия наносят при реакциях в газовой фазе. Например, при пропускании парообразного  $\text{CrCl}_2$  над поверхностью стали при  $1000^\circ\text{C}$  образуется поверхностный сплав  $\text{Cr} - \text{Fe}$ , содержащий до 30% хрома:



Подобные поверхностные сплавы железа с кремнием, содержащие до 19% Si, могут быть получены при взаимодействии железа с  $\text{SiCl}_4$  при  $800-900^\circ\text{C}$ .

Общим недостатком защитных покрытий является то, что при удалении (например, вследствие износа или повреждения) поверхностного слоя скорость коррозии на поврежденном месте резко возрастает, а повторное нанесение защитного покрытия не всегда бывает возможно.

В этом отношении *легирование* является значительно более эффективным (хотя и более дорогим) методом повышения коррозионной стойкости металлов. Примером повышения коррозионной стойкости металла легированием являются сплавы меди с золотом. Для надежной защиты меди необходимо добавлять к ней значительное количество золота (не менее 52,2 %). Атомы золота механически защищают атомы меди от их взаимодействия с окружающей средой. Несравненно меньшее количество легирующих компонентов требуется для повышения устойчивости металла, если эти компоненты способны образовывать с кислородом защитные пассивирующие пленки. Так, введение хрома в количестве нескольких процентов резко увеличивает коррозионную стойкость сталей.

**Химические покрытия. Оксидирование (воронение)** стали состоит в создании на поверхности детали равномерной сплошной и плотной пленки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Химическое оксидирование проводят в щелочных растворах, содержащих окислители; покрытия приобретают коричневый оттенок.

Электрохимическое оксидирование осуществляется на аноде в растворе едкого натра; при этом образуются оксидные пленки черного цвета, защитные свойства которых в 3—4 раза выше, чем пленок, полученных химическим путем. Недостатком способа является затруднение обработки деталей сложной конфигурации вследствие неравномерности распределения тока по поверхности детали.

Стальные детали с оксидными покрытиями имеют низкую коррозионную стойкость, поэтому оксидированию подвергают детали (шестерни, пружины, валы), конструктивно защищенные от влияния атмосферы, т.е. работающие в закрытых объемах.

Оксидирование алюминиевых сплавов состоит в создании защитных оксидных пленок химическим или электрохимическим методом. В атмосферных условиях на поверхности чистого алюминия образуется оксидная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая обладает хорошими защитными свойствами. Легированный алюминий, более прочный и твердый металл, имеет пониженную коррозионную стойкость. Химическое оксидирование способствует образованию на поверхности сплава малорастворимого соединения гидроокиси алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , оксидная пленка которого после обработки имеет пористое строение. Химическому оксидированию подвергают детали сложной конфигурации с труднодоступными внутренними поверхностями.

Электрохимическое оксидирование (анодирование) алюминиевых сплавов осуществляется в кислых электролитах (растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). На детали-аноде при наложении внешнего тока выделяется кислород, который, взаимодействуя с алюминием, образует оксидную пленку. В отличие от гальванических металлических покрытий наращивание покрытия происходит под слоем оксидной пленки, т.е. на поверхности металла, следовательно, оксидная пленка имеет пористое строение (рис. 6.12).

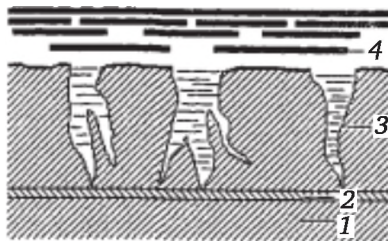
Объем пор составляет до 30% объема оксидной пленки. Для повышения защитных свойств покрытия и заполнения пор, детали из алюминиевых сплавов обрабатывают, например, раствором хромпика, образующего соединение  $(\text{AlO})_2 \cdot \text{CrO}_4$ .

Анодированию подвергают стрингеры, качалки, кронштейны и другие детали различной техники.

**Фосфатирование** применяют для защиты от коррозии деталей, изготовленных из высокопрочных сталей. Это более простой и дешевый способ получения защитной пленки, чем оксидирование. В результате химической обработки в растворе фосфорной кислоты и ее кислых солей на поверхности детали образуется тонкая, труднорастворимая пористая пленка светло-серого цвета. Защитные свойства солей фос-



фатной пленки невысоки, их усиливают заполнением пор в растворе хромпика. Пленка служит хорошим основанием для лакокрасочных покрытий.



**Рис. 6.12. Строение оксидной пленки на алюминиевом сплаве:**

1 — металл; 2 — плотный слой; 3 — рыхлый слой; 4 — электролит.

Для обеспечения надежной работы узлов и агрегатов различной техники следует не допускать механических повреждений защитных покрытий, осуществлять периодический контроль их состояния, своевременно возобновлять предохранительную смазку или восстанавливать защитный слой. В эксплуатации защитная оксидная пленка восстанавливается в основном на деталях, изготовленных из магниевых сплавов. Для этого необходимо зачистить пораженный коррозией участок стеклянной шкуркой, обезжирить бензином Б-70, высушить и провести местное оксидирование. Оксидирование осуществляют раствором следующего состава: селенистая кислота — 20 г; двухромовокислый калий — 10 г; вода — 1000 мл. Этот раствор наносится ватным тампоном. После получения оксидной пленки восстанавливается лакокрасочное покрытие.

**Лакокрасочные покрытия** позволяют успешно решить проблему повышения надежности антикоррозионной защиты поверхностей самолетов, вертолетов, автотранспорта, сельскохозяйственной техники, узлов и деталей различных машин и механизмов. Лакокрасочные покрытия улучшают обтекаемость внешних поверхностей автомобилей, придают изделиям информационные или маскировочные свойства. Для эффективной антикоррозионной защиты лакокрасочные покрытия должны обладать хорошей адгезией, т.е. прочно прилипать к поверхности, быть прочными, износостойкими, эластичными, влаго- и газонепроницаемыми, химически стойкими, термостойкими. В одном слое покрытия трудно реализовать все свойства, которые удовлетворяли бы предъявляемым требованиям, поэтому создаются многослойные системы лакокрасочных покрытий (рис. 6.13).

Лакокрасочные материалы (лаки, эмали, масляные и нитрокраски) представляют собой многокомпонентные составы, в которые входят пленкообразующие вещества, растворители, пигменты (красители), наполнители, ускорители высыхания и др.

При эксплуатации металлических изделий, покрытых лакокрасочными материалами, необходимо выполнять ряд условий по сохранению

целостности покрытия. Например, нельзя протирать стены, покрытые масляной краской, бензином или растворителями.

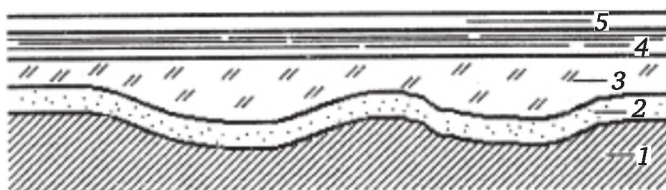


Рис. 6.13. Многослойное лакокрасочное покрытие:  
1 — основа; 2 — грунт; 3 — шпатлевка; 4 — эмаль (краска); 5 — лак.

**Ингибиторы коррозии.** Их действие основано на снижении агрессивного воздействия окружающей среды. Используют два приема — вносят в коррозионную среду небольшие добавки веществ (ингибиторов коррозии) или наносят на поверхность изделия реагенты, взаимодействующие с агрессивными веществами. Второй метод более перспективен при эксплуатации зданий и сооружений.

Для предотвращения коррозии в кислой среде, например опор в закисленных почвах, можно обработать металлические конструкции органическими веществами, содержащими amino- или тиогруппы, а также соли карбоновых кислот. Ингибирующее действие связано с адсорбцией этих веществ на поверхности металла, предотвращающей дальнейшее окисление.

Для щелочных растворов ингибиторами коррозии являются высокомолекулярные соединения с различными функциональными группами.

В нейтральной среде в качестве ингибиторов применяют соли азотной или фосфорной кислоты, а также бензойную кислоту.

Сорбируясь на поверхности, эти вещества предотвращают свободный обмен электронами между анодом и микроатомами в сплаве, чем резко тормозят коррозионные процессы. Также они снижают доступ кислорода (кислородная деполяризация) или катионов водорода (водородная деполяризация) к поверхности металла. Для улучшения процессов сорбции ингибиторов на поверхности металлов и сплавов рекомендуется применять поверхностно-активные вещества, которые способствуют большей сорбции.

### 6.6.3. Факторы, влияющие на скорость коррозии

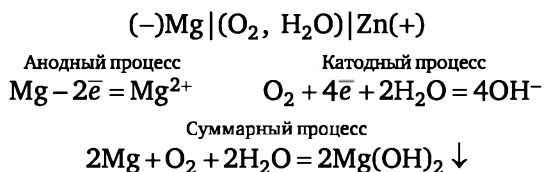
Возникновение и интенсивность коррозионных процессов зависят от состояния металла, конструктивного исполнения изделия, а также от технических и эксплуатационных факторов.

Повышенную коррозионную стойкость имеют сплавы, в состав которых входят электроположительные металлы (хром, медь, никель), сплавы, однородные по структуре, металлы и сплавы высокой чистоты. Неоднородная структура, неметаллические примеси в сплаве при наличии коррозионной среды способствуют появлению микрогальваниче-



ских элементов, а следовательно, коррозии. Понижают коррозионную устойчивость металла внутренние напряжения, которые могут также вызывать нарушение поверхности защитных пленок или покрытий.

В технике применяются различные металлические сплавы. По опасности контактной коррозии металлы располагаются следующим образом: магниевые сплавы, цинк, кадмий, сталь углеродистая, сталь нержавеющая, медь. Например, при контакте магниевого сплава с цинком, коррозии подвергается магний, а цинк выполняет роль катода, окислитель — кислород воздуха (кислородная деполяризация):



При контакте каждый последующий металл в ряду напряжений усиливает коррозию предыдущего. Подбором материала, компоновкой деталей при конструировании техники стремятся предотвратить возникновение коррозии. Несмотря на принимаемые меры, в конструкциях имеются щели, неконтролируемые застойные зоны, в которых скапливается влага. В этих местах наиболее вероятно возникновение и развитие электрохимической коррозии.

Технологические процессы (механическая и термическая обработка, сварка) ведут к изменению однородности структуры сплава, возникновению напряжений, появлению микротрещин. Дефекты обработки значительно снижают сопротивление металла коррозионному разрушению. На коррозионную стойкость металла влияет шероховатость поверхности, грубо обработанная поверхность благоприятствует скоплению влаги или мокрой пыли, царапины нарушают герметичность защитных покрытий, способствуют возникновению гальванических микроэлементов (рис. 6.14).

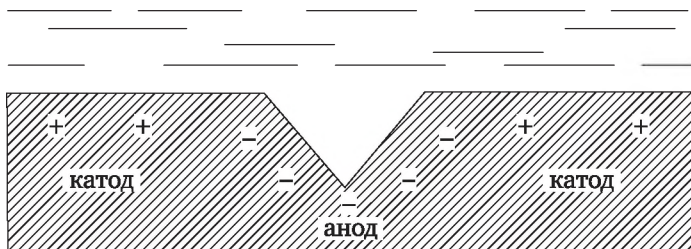


Рис. 6.14. Образование гальванической пары в царапине

Основное влияние на коррозионные процессы оказывают влажность и изменения температуры атмосферы. Наиболее интенсивно коррозия протекает в промышленных и приморских районах.

Скорость атмосферной коррозии в значительной мере обусловлена содержанием в атмосфере минеральных солей и коррозионно-агрессивных газов, так как маловероятно, чтобы химически чистая вода могла вызывать столь значительные скорости коррозионного процесса в этих условиях. Источником минеральных солей является Мировой океан, занимающий более 70% земной поверхности. Подсчитано, что с поверхности одного Каспийского моря в атмосферу поступает несколько тысяч тонн соли в сутки.

Вещества, ускоряющие процесс коррозии, называют **активаторами коррозии**. К ним относятся хлориды, фториды, бромиды.

Конденсирующиеся пленки влаги на металле, имеющие толщину порядка 100—200 мкм, представляют собой относительно концентрированные электролиты. При наличии такой пленки окислительное действие кислорода воздуха существенно облегчается в результате интенсивного размешивания электролита из-за наличия градиента температуры и поверхностного натяжения. В случае сплавов на основе железа сохранение продуктов коррозии на поверхности приводит к заметному замедлению ионизации металла, что создает возможность регулирования скорости атмосферной коррозии легированием металла.

*Состав атмосферы и влажность воздуха относятся к важнейшим факторам, определяющим скорость коррозии.* Огромное количество серосодержащих соединений, окислов азота и ряда веществ, являющихся коррозионно-активными агентами, загрязняющими атмосферу, сделали ее весьма агрессивной коррозионной средой. Подсчитано, что количество образующегося сернистого ангидрида составляет 2—8% от общего количества сжигаемого топлива, что приводит к ежегодному появлению в мировом воздушном океане 60—90 млн т сернистого ангидрида. В результате этого скорость коррозии в промышленной атмосфере в 30—50 раз выше, чем в чистой (рис. 6.15). Увеличение влажности чистого воздуха до 100% не приводит к заметному росту скорости коррозии.

Наличие в атмосфере 0,01%  $\text{SO}_2$  приводит к увеличению скорости коррозии приблизительно в 100 раз, причем ускорение коррозионного процесса наступает при относительной влажности примерно 70% (критическая влажность). Причиной ускорения коррозионного процесса сернистым газом является его участие в катодной реакции с образованием соединений кислотного характера. Аналогичное действие, хотя и менее выраженное, на скорость коррозии оказывает ряд других соединений:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Агрессивное действие этих газов в значительной степени определяется влажностью воздуха и зависит от вида корродирующего металла.

Взвешенные частицы, содержащиеся в воздухе, осаждаются на поверхности металлов и могут усилить атмосферную коррозию. Коррозионно-активные частицы, например  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ , усиливают коррозионный процесс, так как способствуют образованию раствори-

мых продуктов коррозии вместо слабо растворимых, например  $\text{FeCl}_2$  вместо  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Кроме того, высокая гигроскопичность хлорида натрия и агрессивные свойства хлорид-ионов усиливают коррозию в приморских районах из-за увеличения времени нахождения конструкций в увлажненном состоянии. Частицы угля на поверхности металла усиливают адсорбционную способность такого коррозионно-активного агента, как сернистый газ ( $\text{SO}_2$ ).

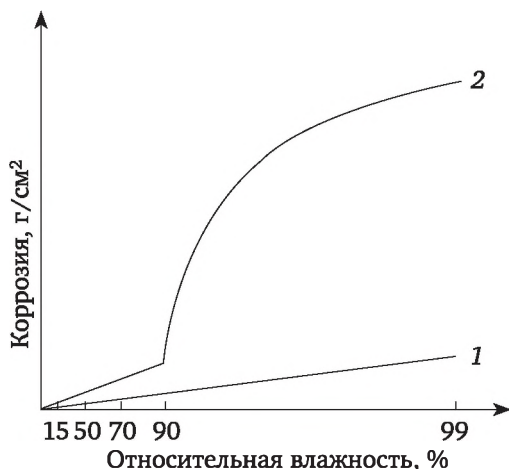


Рис. 6.15. Зависимость атмосферной коррозии от относительной влажности воздуха и примесей:

1 — чистый воздух; 2 — воздух с примесью 0,01%  $\text{SO}_2$

Влияние температуры на атмосферную коррозию изучено менее подробно. Имеющиеся данные показывают, что в пределах одного географического района усиление коррозии наблюдается в летние месяцы года.

## Лабораторная работа

В ходе выполнения заданий студент самостоятельно осуществляет химические опыты, записывает признаки и уравнения реакций, на основании проведенных исследований делает выводы о свойствах металлов и способах защиты их от коррозии.

### Опыт 1. Коррозия сплавов металлов

А. Исследование механизма различных видов коррозии металлов.

**Реактивы и материалы.** Цинковая и медная пластины с зажимом; 2 н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дистиллированная вода.

**Ход работы.** Заполнить стакан на 2/3 раствором серной кислоты.

Опустить в раствор цинковую и медную пластины, следя, чтобы пластины не контактировали друг с другом. Зафиксировать выделение водорода на одной из пластин.

Соединить с помощью зажима цинковую и медную пластины, следя, чтобы пластины контактировали друг с другом. Что изменилось? Почему?

**Задание.** Запись данных опыта.

1. Сделайте выводы, где укажите механизм коррозии металла в разных случаях: при замкнутой и разомкнутой цепи гальванического элемента.

2. Напишите схему коррозии цинка в присутствии меди в кислоте.

**Б.** Исследование влияния природы металлического покрытия на коррозию железа.

**Реактивы и материалы.** Оцинкованное железо и луженое железо; 2 н раствор  $H_2SO_4$ , раствор соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ , дистиллированная вода.

**Ход работы.** Налить в пробирку 10 мл воды, затем добавить 1 каплю разбавленной серной кислоты и 1 каплю раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Раствор перемешать.

Одновременно погрузить в одну пробирку оцинкованное железо, в другую — луженое. Сразу же засечь время погружения пластин.

**Задание.** Запись результатов опыта

1. Засечь время появления синего окрашивания в одной из пробирок (синее окрашивание обусловлено появлением в растворе ионов железа(II), которые образуют малорастворимое соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  синего цвета).

2. Результаты опыта занести в таблицу.

Наблюдения	Металл		
	Оцинкованное железо	Луженое железо	
Время начала опыта			
Появление синего окрашивания			

3. Сделать выводы, где указать: вид металлического покрытия железа в каждом случае (анодное, катодное); составить электронные уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой средах.

## Опыт 2. Влияние различных факторов на скорость коррозии металлов

**А.** Влияние реакционной среды на скорость коррозии алюминия (ингибиторы и катализаторы коррозии).

**Реактивы и материалы.** Кусочки алюминия; 0,5 М растворы  $CuSO_4$  и  $CuCl_2$ ; NaCl.

**Ход работы.** В каждую из двух пробирок поместить по одной грануле алюминия. Налить в пробирки по 2 мл растворов: в одну — 0,5 М сульфата меди  $CuSO_4$ , в другую — хлорид меди  $CuCl_2$ .

Затем в пробирку с раствором сульфата меди  $CuSO_4$  добавить несколько кристаллов поваренной соли NaCl.

**Задание.** Запись результатов опыта.

1. Одинаковое ли отношение сред к коррозии алюминия? Наблюдаются ли изменения в пробирке при добавлении NaCl.
2. Составьте таблицу и запишите результаты опыта.

Результат опыта	Электролит		
	CuSO <sub>4</sub>	CuCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub> + NaCl
Наблюдаемые внешние эффекты			

3. Составьте уравнения реакций взаимодействия алюминия с растворами. Какой из анионов является катализатором коррозии (активатором), а какой — ингибитором?

4. Сделайте выводы, где укажите влияние среды на скорость коррозии алюминия.

Б. Влияние деформации на скорость коррозии железа

*Реактивы и материалы.* Стальная канцелярская скрепка; раствор ферроксииндикатора: (100 см<sup>3</sup> воды + 3 г NaCl + 0,1 г K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + несколько капель фенолфталеина).

*Ход работы.* Изогнутую в виде буквы U скрепку поместить в стакан и залить раствором ферроксииндикатора.

*Задание.* Запись результатов опыта.

1. Зафиксируйте изменения окраски в растворе ферроксииндикатора через 5—7 мин. В каких местах скрепки наблюдалось появление синей окраски?

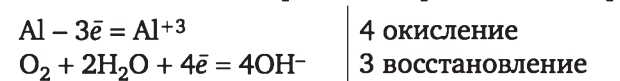
2. Сделайте вывод, где укажите влияние деформации на скорость коррозии железа.

3. Составьте электронные уравнения коррозии технического железа в воздушно-нейтральной среде.

## Типовые расчеты

**Пример 1.** Как будет протекать коррозия чистого и амальгамированного алюминия (амальгамы — это сплавы ртути с другими металлами) в атмосферных условиях при наличии пленки влаги на поверхности металла?

*Решение.* В обычных условиях алюминий покрыт пленкой оксида, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Амальгмированный алюминий легко подвергается коррозии, при этом алюминий, как металл с более отрицательной величиной потенциала, будет окисляться, а на поверхности ртути будет восстанавливаться растворенный в пленке влаги кислород (кислородная деполяризация):

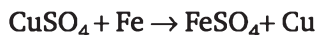


Так как восстановление кислорода идет преимущественно на ртути, образование гидроксида алюминия происходит в объеме и образующая-

яся рыхлая пленка  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не предохраняет алюминий от дальнейшей коррозии.

**Пример 2.** Как изменится масса железной пластинки, опущенной в раствор медного купороса?

*Решение.* Железо, стандартный электродный потенциал которого  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ , вытесняет медь —  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$ , — из растворов ее солей:



При этом количество моль-эквивалентов железа, перешедшего в раствор, равно количеству моль-эквивалентов меди, осадившейся на пластине. Изменение массы пластины  $\Delta m$  равно

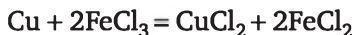
$$\Delta m = n(M_{\text{эк, Cu}} + M_{\text{эк, Fe}}),$$

где  $n$  — количество моль эквивалентов металла, участвующего в реакции ( $n = 2$ );  $M_{\text{экCu}}$ ,  $M_{\text{экFe}}$  — молярные массы эквивалентов меди и железа соответственно.

Так как молярная масса эквивалентов меди ( $M_{\text{экCu}} = 64 : 2 = 32 \text{ г}$ ) больше молярной массы эквивалентов железа ( $M_{\text{экFe}} = 56 : 2 = 28 \text{ г}$ ), масса железной пластины при погружении в раствор медного купороса должна увеличиваться.

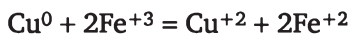
**Пример 3.** Будет ли корродировать медь в растворе  $\text{FeCl}_3$ ?

*Решение.* При погружении медной пластины в раствор  $\text{FeCl}_3$  возможно протекание реакции



полуреакции которой имеют вид:

$\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{+2}$	1 процесс окисления
$\text{Fe}^{+3} + \bar{e} = \text{Fe}^{+2}$	2 процесс восстановления



Так как потенциал катодной полуреакции ( $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,77 \text{ В}$ ) больше потенциала анодной полуреакции ( $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ ), протекание данного процесса термодинамически возможно ( $\Delta G < 0$ ). Травление меди в растворах  $\text{FeCl}_3$  широко применяется при изготовлении печатных плат.

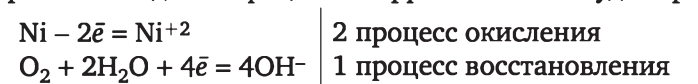
**Пример 4.** В каких из перечисленных ниже водных растворов никель будет коррозионно устойчив?

- $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- $\text{NaOH}$ ;
- $\text{HCl}_{(\text{разб})}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

Ответ обосновать.



**Решение.** А. В водном растворе NaCl оксидная пленка на поверхности никеля будет растворяться. Это связано с тем, что ионы  $\text{Cl}^-$  (так же как и ионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), адсорбируясь на поверхности оксидной пленки, пассивирующей металл, вытесняют и замещают в ней ионы кислорода, что делает ее растворимой и приводит к образованию пор с соответствующим ускорением анодного процесса. Коррозия никеля будет протекать по схеме:

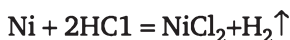


Более интенсивно никель будет корродировать в водном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Молекулы  $\text{NH}_3$  связывают ионы растворяющегося металла в слабодиссоциированные комплексы  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , что сильно уменьшает их активность и, следовательно, понижает термодинамическую устойчивость металла.

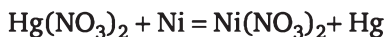
Вещества ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ), которые при введении в коррозионную среду увеличивают скорость коррозии металлов, называют стимуляторами или активаторами коррозии.

Б. В растворе NaOH пленка оксида никеля, обладающая основными свойствами, малорастворима и Ni не корродирует.

В. Разбавленные кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяют оксидную пленку, а затем и металлический никель (никель, как более активный металл,  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$ , — способен вытеснять водород из кислот):



Г. Как более активный металл никель вытесняет ртуть из растворов ее солей ( $\varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} = 0,85 \text{ В}$ ):

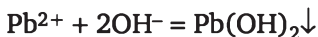
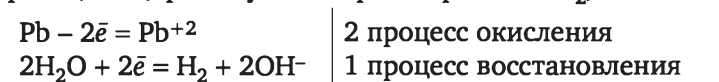


Капельки ртути, осаждаясь на никеле, будут образовывать накоротко замкнутый гальванический элемент с разностью потенциалов при н.у.  $E = \varphi^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}) - \varphi^\circ(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = 0,79 - (-0,25) = 1,05 \text{ В}$ . В результате скорость коррозии никеля будет возрастать.

**Ответ.** Никель коррозионно устойчив в растворе щелочи.

**Пример 5.** Как протекает коррозия свинца в щелочных растворах?

**Решение.** В слабощелочных растворах пленка  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , покрывающая свинец, малорастворима, и свинец коррозионно устойчив. В концентрированных растворах щелочей, особенно при нагревании, пленка гидроксида свинца(II), обладающая амфотерными свойствами, растворяется, и свинец корродирует преимущественно с водородной деполяризацией (при отсутствии растворенного  $\text{O}_2$ ):





## Задания для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Серебро не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к серебряной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на серебре начинает бурно выделяться газ. Дайте этому объяснение. Составьте схему работы возникающего микрогальванического элемента. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнения протекающей химической реакции.

2. Как будет влиять на коррозию цинка контакт его с никелем? Дайте мотивированный ответ.

3. Какие процессы протекают при коррозии технического железа в атмосферных условиях? Составьте электронные уравнения этих процессов.

4. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, хром, или медь? Почему? Дайте мотивированный ответ.

### Вариант 2

1. Почему техническое железо подвергается коррозии в большей степени, чем химически чистое? Дайте мотивированный ответ.

2. Как проходит атмосферная коррозия луженого цинка и луженой меди при нарушении целостности покрытия? Какое покрытие анодное, а какое — катодное? Составьте схемы работы возникающих короткозамкнутых гальванических элементов и схемы коррозии, электронные уравнения анодных и катодных процессов.

3. Какие процессы протекают при коррозии алюминия в контакте с медью в щелочной среде? Составьте электронные уравнения этих процессов.

4. Какой метод эффективнее при защите от коррозии корпусов морских судов? Дайте мотивированный ответ.

### Вариант 3

1. Стальное изделие покрыто серебром. Будет ли сохранено защитное действие серебра после повреждения поверхности? Дайте мотивированный ответ.

2. Составьте уравнения реакций процессов, происходящих при электрокоррозии трубопровода под действием блуждающих токов.

3. Какие факторы влияют на интенсивность коррозионного процесса? В какой среде коррозия магния будет протекать интенсивнее: а) в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б) в растворе  $\text{NaCl}$ ; в) в растворе  $\text{NaOH}$ ?

4. Составьте схемы коррозии оцинкованного магния при нарушении целостности покрытия (с кислородной и водородной деполяризацией). Какое это покрытие? Составьте схемы работы возникающих короткозамкнутых гальванических элементов и электронные уравнения анодных и катодных процессов. Какие продукты коррозии образуются?

### Вариант 4

1. Железное изделие покрывают медью. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте схемы работы гальванических элементов (короткозамкнутых). Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов этого изделия при нарушенном покрытии во влажном воздухе и в йодоводородной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в обоих случаях?

2. Как будет влиять на коррозию магния контакт его с медью? Дайте мотивированный ответ.

3. Приведите пример анодного покрытия стальных изделий. Какие химические процессы будут протекать при нарушении целостности защитного слоя?

4. Какой метод эффективнее при защите от коррозии цилиндров двигателя внутреннего сгорания? Дайте мотивированный ответ.

#### Вариант 5

1. Почему при повреждении покрытия оцинкованного железа защитное действие покрытия продолжается? Дайте мотивированный ответ.

2. Алюминиевая пластинка, склепанная с медной, погружена в раствор серной кислоты. На какой пластинке будет выделяться водород? Составьте соответствующие уравнения реакций.

3. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород.

4. Кадмиевая пластина погружена в раствор нитрата ртути. Через некоторое время масса пластины увеличилась. Напишите уравнение протекающей химической реакции. Дайте этому процессу аргументированное объяснение. Кадмиевая пластина, покрытая ртутью, будет сильнее разрушаться в HCl. Составьте схему коррозии и уравнения катодных и анодных процессов.

#### Вариант 6

1. Почему технический цинк подвергается коррозии в большей степени, чем химически чистый? Дайте мотивированный ответ.

2. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при коррозии никелированного железа в водно-воздушной среде.

3. Какие заклепки, скрепляющие алюминиевые листы, долговечнее: медные, магниевые, цинковые? Дайте мотивированный ответ.

4. Изделие из железа покрыто медью. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте схемы работы короткозамкнутых гальванических элементов. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов этого изделия при нарушенном покрытии в сероводородной кислоте и в растворе ( $\text{NaCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Какие продукты образуются в обоих случаях?

#### Вариант 7

1. Как будет влиять на коррозию алюминия контакт его с медью? Дайте мотивированный ответ.

2. Какие процессы протекают при электрокоррозии свинцовых оболочек кабеля под действием электрического тока?

3. Перечислите методы защиты металлов от коррозии. Приведите примеры применения неметаллических покрытий.

4. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластине, опущенной в раствор хлороводородной кислоты, прикоснуться алюминиевой, то на меди начнет бурно выделяться газ. Дайте этому объяснение. Составьте схему возникающего короткозамкнутого гальванического элемента. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

#### Вариант 8

1. Как будет влиять на коррозию магния контакт его с медью? Дайте мотивированный ответ.

2. Почему при повреждении поверхности луженого железа коррозия железа усиливается? Дайте мотивированный ответ.

3. Какой металл целесообразней взять для электрозащиты трубопровода: железо, цинк, свинец? Дайте мотивированный ответ.

4. Медная и железная пластины, соединенные между собой металлическим проводником, опущены в водные растворы: а) NaCl; б) HCl; в) KOH. Какие электронные процессы протекают на пластинах? В каких из перечисленных растворов железо будет коррозионно устойчиво? Ответы обоснуйте.

### Вариант 9

1. Почему технические металлы подвергается коррозии в большей степени, чем химически чистые металлы? Дайте мотивированный ответ.

2. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при коррозии хромированного железа в кислой среде.

3. В какой среде коррозия алюминия идет интенсивнее: а) водной; б) щелочной; в) кислой; г) воздушной? Дайте мотивированный ответ.

4. В каких из перечисленных ниже водных растворов: а) KBr,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; б) KOH; в)  $\text{HCl}_{(\text{разб})}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ; г)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  кобальт будет коррозионно устойчив? Ответы обоснуйте. К какому виду коррозии можно отнести эти процессы?

### Вариант 10

1. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

2. Алюминий склепан с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если эти металлы попадут в кислую среду?

3. Какие факторы влияют на интенсивность коррозионного процесса? В какой среде коррозия цинка идет интенсивнее: а) в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б) в морской воде; в) в воздушной.

4. Составьте схемы работы возникающих короткозамкнутых ГЭ и электронные уравнения анодных и катодных процессов (с кислородной и водородной деполяризацией) при коррозии магний-никелевого сплава. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

### Вариант 11

1. Стальное изделие покрыто серебром. Будет ли подвергаться коррозии стальное изделие при повреждении защитного покрытия?

2. Какие процессы протекают при коррозии цинка в контакте с серебром в кислой среде? Составьте электронные уравнения этих процессов.

3. Перечислите методы защиты металлов от коррозии. Какой метод эффективнее при защите парового котла от коррозии?

4. Для протекторной защиты стального трубопровода какой из предложенных металлов — алюминий, кадмий, медь, — целесообразней использовать? Почему? Составьте для выбранного варианта схему работы возникающего ГЭ и электронные уравнения процессов при атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии?

### Вариант 12

1. Медное изделие покрыто никелем. Будет ли сохранено защитное действие никеля после повреждения поверхности?

2. Какие процессы протекают при коррозии технического алюминия в щелочной среде? Составьте электронные уравнения этих процессов.

3. Какой метод эффективнее при защите от коррозии емкостей для перевозки агрессивных жидкостей?

4. На поверхности какого металла будет восстанавливаться кислород при контакте никелевой и медной пластин, опущенных в раствор хлорида натрия, содержащего растворенный кислород? Почему? Составьте схему работы короткозамкнутого гальванического элемента и электронные уравнения анодного и катодного процессов. Составьте уравнение протекающей реакции.

### Вариант 13

1. Как будет влиять на коррозию меди ее контакт с магнием? Дайте мотивированный ответ.

2. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при коррозии технического железа в кислой среде.

3. Какие покрытия называются анодными, катодными? Приведите примеры таких покрытий.

4. Аппараты из бронзы (сплав меди с оловом) эксплуатируют в кислых средах. Составьте схему работы возникающего короткозамкнутого ГЭ и электронные уравнения анодного и катодного процесса. Введение железа в бронзу резко понижает коррозионную устойчивость последней. Почему? Составьте схему коррозии и дайте этому факту объяснение.

### Вариант 14

1. Как будет влиять на коррозию железа его контакт с медью? Дайте мотивированный ответ.

2. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при коррозии сплава никеля с серебром в растворе соляной кислоты.

3. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты стального изделия.

4. В раствор нейтрального электролита, содержащего растворенный кислород, опустили две железных пластинки, одна из них частично покрыта оловом. На какой из этих пластин быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте схемы коррозии этих пластин в нейтральной среде. Каков состав продуктов коррозии железа?

### Вариант 15

1. Как будет влиять на коррозию железа его контакт с алюминием? Дайте мотивированный ответ.

2. Какие процессы протекают при коррозии никелированного железа в водно-воздушной среде? Составьте электронные уравнения этих процессов.

3. Как влияет pH среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Составьте уравнения соответствующих процессов.

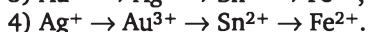
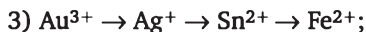
4. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии в морской воде свинцовой оболочки кабеля: алюминий, магний, или железо? Почему? Составьте схему работы возникающего гальванического элемента и электронные уравнения анодного и катодного процессов почвенной коррозии для выбранного вами варианта. Какой состав продуктов коррозии?

## Тесты

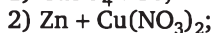
1. Хром является катодом по отношению к:

- 1) Li;
- 2) Zn;
- 3) Sn;
- 4) Fe.

2. Атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, при нарушении покрытия сопровождается:
- 1) разрушением никеля;
  - 2) разрушением обоих металлов;
  - 3) разрушением железа;
  - 4) оба металла сохраняются неизменными.
3. Атмосферная коррозия оцинкованного железа при нарушении покрытия сопровождается:
- 1) разрушением обоих металлов;
  - 2) разрушением железа;
  - 3) разрушением покрытия;
  - 4) не изменяется ни цинк, ни железо.
4. Наиболее быстро протекает коррозия железа при контакте с:
- 1) Ni;
  - 2) Sn;
  - 3) Cd;
  - 4) Pb.
5. Процесс окисления серебра идет в гальваническом элементе:
- 1) Ag — Zn;
  - 2) Ag — Ni;
  - 3) Ag — Au;
  - 4) Ag — Cu.
6. Процесс  $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$  идет в гальваническом элементе:
- 1) Cr — Zn;
  - 2) Mg — Zn;
  - 3) Ag — Zn;
  - 4) Fe — Zn.
7. Никель является окислителем ( $\varphi_{\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}} = -0,25\text{В}$ ) по отношению к металлу со стандартными потенциалами:
- 1) +0,22 В;
  - 2) +1,70 В;
  - 3) -2,37 В;
  - 4) +0,88 В.
8. Процесс  $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$  идет в гальванических элементах:
- 1) Cu — Zn;
  - 2) Cu — Ag;
  - 3) Cu — Pb;
  - 4) Cu — Cr.
9. Цинк будет реагировать с растворами:
- 1)  $\text{MgSO}_4$ ;
  - 2)  $\text{AlCl}_3$ ;
  - 3)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;
  - 4) NaCl.
10. Концентрированная серная кислота с ртутью образуют
- 1)  $\text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - 2)  $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2$ ;
  - 3)  $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - 4)  $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2 + \text{SO}_2$ .
11. Последовательность восстановления на катоде катионов металлов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Sn}^{2+}$ , содержащихся в водном растворе:
- 1)  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+}$ ;
  - 2)  $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ ;



12. Неосуществима реакция в водном растворе:



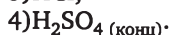
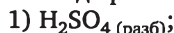
13. При взаимодействии концентрированной  $\text{HNO}_3$  с  $\text{Ag}$  образуются:



14. При взаимодействии  $\text{Zn}$  с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуются:



15. Медь реагирует с:



16. Для всех металлов характерна активность:

1) восстановительная;

2) окислительная;

3) окислительно-восстановительная.

17. В раствор соляной кислоты поместили пластину  $\text{Zn}$  и пластину  $\text{Zn} - \text{Cu}$ .

Процесс коррозии цинка будет происходить интенсивнее в случае:

1) цинковой пластины;

2) цинково-медной пластины;

3) одинаково.

18. Атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия протекает с:

1) разрушением меди;

2) разрушением обоих металлов;

3) без разрушения обоих металлов;

4) разрушением олова.

19. Атмосферная коррозия луженого железа при нарушении покрытия протекает с:

1) разрушением олова;

2) разрушением железа;

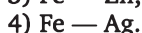
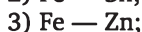
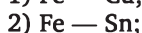
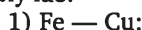
3) разрушением обоих металлов;

4) без разрушения обоих металлов.

20. Анодным покрытием по никелю может служить:



21. При повреждении защитного слоя разрушится не железо, а покрытие в случае:



## Глава 7

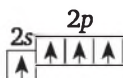
# ОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

### 7.1. Особенности химической связи в органических соединениях

Органические соединения — это соединения углерода с другими элементами. Они многочисленны и разнообразны, их число превышает четыре миллиона.

Такое разнообразие обусловлено способностью атомов углерода образовывать ковалентные связи друг с другом.

В большинстве соединений углерод четырехвалентен, валентная зона углерода имеет электронную конфигурацию  $2s^2 2p^2$ . Число валентных электронов равно числу валентных орбиталей:



Это является одной из основных причин большой устойчивости связи C—C и склонности углерода к образованию гомоцепей.

Существуют разновидности связей в углеродной цепи: одинарная — предельные соединения; кратные (двойные, тройные) — непредельные соединения.

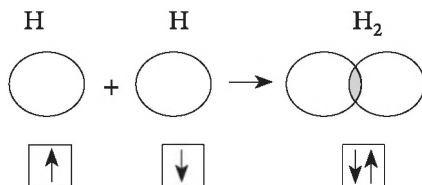
Атомы углерода в органических соединениях связаны между собой ковалентной связью. Согласно методу валентных связей ковалентная связь осуществляется общими электронными парами. Электронная пара — это два электрона, имеющие одинаковую волновую функцию и отличающиеся значениями спинового квантового числа.

Общие электронные пары образуются при сближении и перекрывании орбиталей двух взаимодействующих атомов — это двухцентровая и двухэлектронная связь. Перекрываться могут только орбитали валентных электронных уровней. В ковалентной связи принимают участие неспаренные электроны валентной зоны, имеющие антипараллельные спины (обменный механизм) или неподеленная электронная пара одного атома и вакантная орбиталь другого (донорно-акцепторный механизм).



При образовании ковалентной связи выделяется энергия. Энергия, выделяемая при образовании связи между свободными атомами, называется *энергией связи* ( $E_{св}$ ).

Например, при сближении атомов водорода происходит проникновение их электронных облаков друг в друга — *перекрывание* (рис. 7.1). Чем больше перекрываются орбитали, тем прочнее связь.



**Рис. 7.1. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода.**

Ковалентная связь может образовываться по двум механизмам:

- обменному;
- донорно-акцепторному.

Обменный механизм характеризуется тем, что в образовании одной химической связи участвует по одному электрону от каждого атома.



При донорно-акцепторном механизме связь образуется за счет двух-электронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого (акцептора).



Особенностями ковалентной связи являются ее направленность и насыщенность.

Направленность ковалентной связи обуславливает пространственную структуру молекулы, т.е. ее геометрию. Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрывания электронных облаков (орбиталей), при котором выполняется главное условие образования связи — уменьшение энергии системы взаимодействующих атомов.

В зависимости от направления перекрывания облаков различают  $\sigma$ - (сигма) и  $(\pi)$   $\pi$ -связи.

При перекрывании электронных облаков вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, возникает  $\sigma$ -связь. Она образуется при перекрывании орбиталей  $s-s$ ,  $s-p$ ,  $p-p$ ,  $p-d$ ,  $d-d$ ,  $d-f$ ,  $p-f$ ,  $f-f$  (рис. 7.2).

Все одинарные связи являются  $\sigma$ -связями. Наибольшее перекрывание электронных облаков достигается при  $s-s$   $\sigma$ -связи.

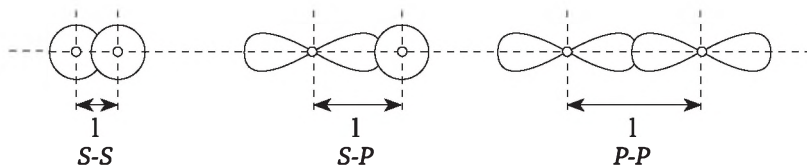


Рис. 7.2. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\sigma$ -связи.

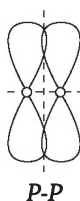


Рис. 7.3. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\pi$ -связи

$\pi$ -связь возникает при перекрывании электронных облаков (в плоскости перпендикулярной линии соединяющей ядра атомов) по обе стороны от оси, соединяющей ядра атомов (рис. 7.3). Она образуется при перекрывании орбиталей  $p-p$ ,  $p-d$ ,  $d-d$ ,  $f-p$ ,  $f-d$ ,  $f-f$ .

Если между атомами образуются кратные связи, то одна из них будет  $\sigma$ -связью, остальные —  $\pi$ -связями.  $\pi$ -связи менее прочные, чем  $\sigma$ -связи.

Длина ковалентной связи  $l$  — это расстояние между центрами ядер атомов в молекуле. Химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина.

Мерой прочности связи является энергия связи.

Энергия связи  $E$  — это количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи или затрачиваемое на ее разрыв. Обычно она измеряется в килоджоулях, отнесенных к 1 молю вещества (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Длина и энергия связи в молекулах галогеноводородов

H—Hal	Длина связи $l$ , нм	Энергия связи $E$ , кДж/моль
H—F	0,092	566,5
H—Cl	0,128	431,7
H—Br	0,142	366,8
H—I	0,162	298,5

**Полярность ковалентной связи.** неполярная связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью. Например, в молекулах простых веществ:  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ , и сложных — между атомами углерода —  $CH_3-CH_3$

Полярная связь образуется между атомами различных элементов, которые отличаются по электроотрицательности. Электронная пара смещается в сторону элемента с большей электроотрицательностью (например в молекулах  $HCl$ ,  $HI$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ).

**Поляризация ковалентной связи.** Смещение связующего электронного облака под действием внешнего электрического поля называют **поляризацией**. Поляризация  $\sigma$ -связи называется индуктивным эффектом. Поляризация  $\pi$ -связи — мезомерным эффектом

Поляризация приводит к возникновению дробных положительных и отрицательных зарядов внутри молекулы — это и есть реакционные центры, по которым идут реакции (рис. 7.4).

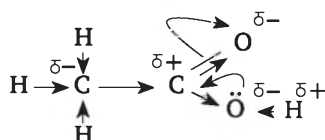


Рис. 7.4. Поляризация связей внутри молекулы

**Гибридизация атомных орбиталей.** Близкие по энергии орбитали валентной зоны, имеющие общие элементы симметрии, взаимодействуя между собой, образуют гибридные орбитали с более низкой энергией (рис. 7.5).

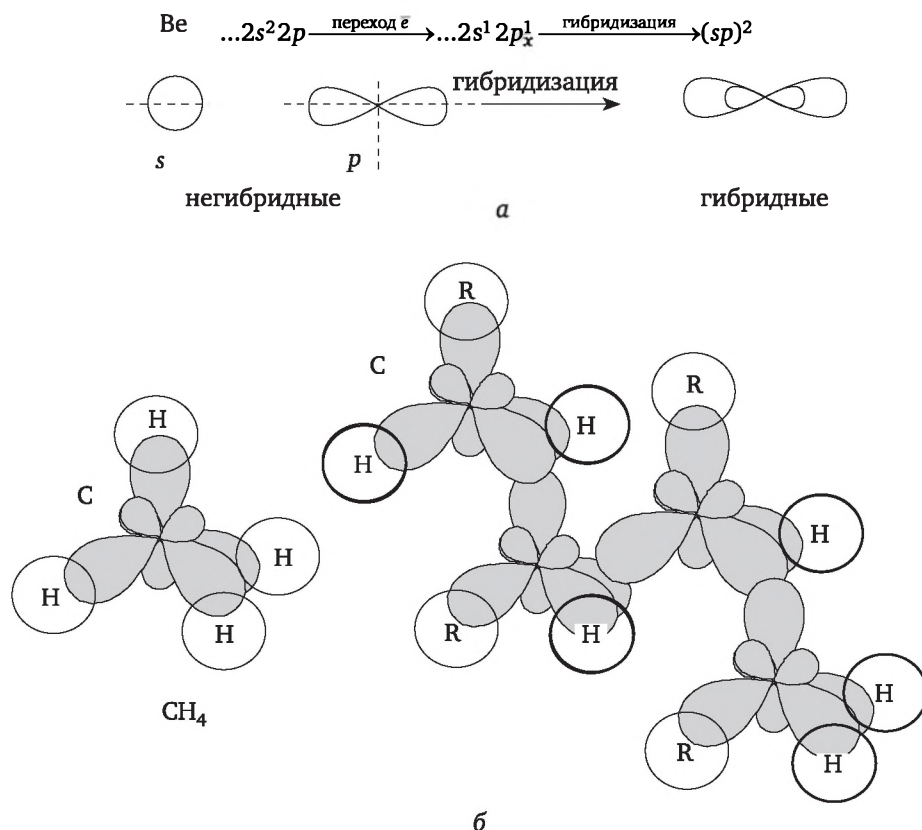


Рис. 7.5. Виды гибридизации атомных орбиталей  
а —  $sp$ -гибридизация; б —  $sp^3$ -гибридизация

Для определение типа гибридизации необходимо написать электронную формулу молекулы, затем найти суммарное число атомов, соединенных с данным атомом, и прибавить к нему число неподеленных электронных пар у данного атома (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Типы гибридизации

Число орбиталей	Тип гибридизации	Валентный угол, град.
2	$sp$	180
3	$sp^2$	120
4	$sp^3$	109

## 7.2. Классификация органических соединений

Органические соединения разделяются на углеводороды и их функциональные производные. В табл. 7.3 представлены органические соединения, состоящие из углерода и водорода — углеводороды.

Таблица 7.3

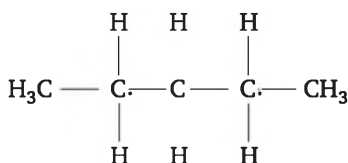
Классификация углеводородов

Классификация	Общая формула	Название	Примеры	Область применения
Парафины (предельные)	$C_nH_{2n+2}$	Алканы	$CH_4$ метан	Топливо
Олефины (непредельные) $-C=C-$	$C_nH_{2n}$	Алкены	$C_2H_4$ этен	Синтез полимеров
Ацетиленовые, в молекуле $-C\equiv C-$	$C_nH_{2n-2}$	Алкины	$HC\equiv CH$ ацетилен	Синтез полимеров
Диеновые: $-C=C-C=C-$	$C_nH_{2n-2}$	Алкадиены	$CH_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен	Синтез полимеров
Ароматические 	$C_nH_{2n-6}$	Ароматические соединения	$C_6H_6$ бензол	Органический синтез
Цикло-парафины 	$C_nH_{2n}$	Циклоалканы	$C_5H_{10}$ циклопентан	Топливо

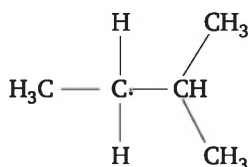
**Алканами** называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, связанных между собой только  $\sigma$ -связями, и не содержащие циклов.

Углеродные цепи этих веществ незамкнутые и могут быть неразветвленными (нормальными) и разветвленными. Вещества, имеющие одинаковые брутто-формулы, но с различным расположением атомов или различным строением, называются **изомерами**. Химические и физические свойства изомеров отличаются.

Соединения с неразветвленной незамкнутой цепью при их названии обозначаются буквой *н*- (нормальные), разветвленные — приставкой *изо*-. Например, вещество с формулой  $C_5H_{12}$  может иметь две структурных формулы:

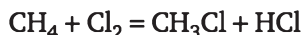


н-пентан



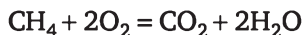
изопентан

Алканы мало активны. Они не вступают в реакции присоединения вследствие насыщенности всех связей атомов углерода. Для них характерны реакции замещения. Например, реакция хлорирования метана:



Алканы устойчивы к действию кислот, щелочей и таких сильных окислителей, как перманганат калия.

При высокой температуре алканы сгорают, образуя в качестве конечных продуктов углекислый газ и воду:



Алканы — это углеводородное топливо:  $C_1$  —  $C_4$  газообразное,  $C_5$  —  $C_{16}$  — жидкое.

Алкены содержат двойную связь  $C=C$  в молекуле.

В гомологическом ряду алкенов благодаря наличию двойной связи появляется уже несколько видов изомерии:

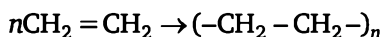
1) структурная — изомерия цепи углеродных атомов («скелетная изомерия»), и изомерия положения двойной связи;

2) пространственная (геометрическая).

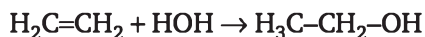
Свойства алкенов определяются прежде всего наличием  $\pi$ -связи. Алкены проявляют непредельный характер, т.е. легко вступают в реакции присоединения с разрывом  $\pi$ -связи и образованием насыщенных соединений. Эта реакция лежит в основе процесса полимеризации.

Схематически реакцию полимеризации часто изображают как простое соединение молекул мономера в макромолекулу.

Например, полимеризация этилена записывается следующим образом:



Присоединение воды протекает в присутствии катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):

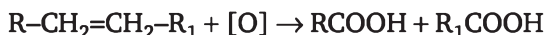


Для алкенов характерны реакции окисления:

– при мягком окислении алкенов водным раствором  $\text{KMnO}_4$  (реакция Вагнера) образуются двухатомные спирты:



– в жестких условиях ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) происходит полный разрыв кратной связи с образованием кетонов, карбоновых кислот или  $\text{CO}_2$ :

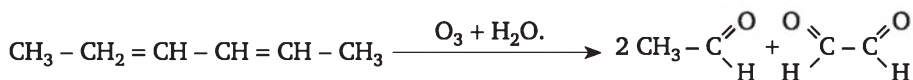
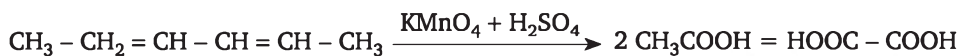


Реакция служит для определения положения двойной связи в алкенах.

**Алкадиены** — непредельные углеводороды, содержащие в углеродной цепи две двойные связи.

Химические свойства диенов с изолированными связями сходны со свойствами алкенов с той разницей, что в реакции могут вступать не одна, а две двойные связи независимо друг от друга.

*Реакции окисления сопряженных диенов.* Реакции окисления диенов аналогичны реакциям окисления алкенов. При окислении диенов — перманганатом калия в кислой среде можно получить органические кислоты; озон — альдегиды, что широко используют в их промышленном синтезе.



**Алкины** — изомеры диенам. Алкины содержат в углеродной цепи тройную связь (одну  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи).

Для алкинов характерны, так же как и для алкенов, реакции присоединения по кратным связям, но идут они медленнее.

**Алициклические углеводороды.** Углеводороды, в которых углеродные цепи замкнуты в цикл, называют **циклоалканами**.



Циклоалканы изомерны алкенам, но не являются их гомологами и отличаются от последних по реакционной способности. Циклоалканы называют еще циклопарафинами или нафтенами. Например, кавказ-

ская нефть (грозненская) состоит преимущественно из углеводородов этого типа.

Циклопарафины за исключением малых циклов ( $C_3$  и  $C_4$ ) устойчивы и по свойствам аналогичны алканам. Для них характерны реакции замещения (галогенирования, сульфохлорирования, нитрования).

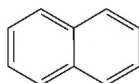
**Ароматические углеводороды (арены).** К ароматическим соединениям относятся бензол, нафталин и другие углеводороды, в состав молекул которых входят ароматическое ядро бензола.

$C_nH_{2n-6}$  — общая формула ароматических углеводородов — аренов.

Ароматические углеводороды — весьма стабильные соединения благодаря наличию в их молекулах делокализованных  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронов.



бензол



нафталин

Каждый класс углеводородов образует многочисленные классы производных, в которых один или несколько атомов водорода замещены на характеристические (функциональные) группы.

Остаток углеводорода после замещения атомов водорода называется радикалом.

**Функциональная группа (ФГ)** — это группировка атомов, определяющая химические свойства класса органических соединений.

В табл. 7.4 указаны некоторые функциональные группы (ФГ).

Таблица 7.4

**Классификация органических веществ по функциональным группам**

ФГ	Название	Классы	Примеры
—ОН	Гидроксильная (гидроксил)	Спирты	$CH_3CH_2OH$
		Фенолы	
$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$	Карбонильная (карбонил)	Кетоны	$H_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ -C \\ \parallel \\ O \end{array}$	Альдегидная группа	Альдегиды	$H_3C-C\begin{array}{c} \diagup H \\ \parallel O \end{array}$
$\begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ -C \\ \parallel \\ O \end{array}$	Карбоксильная (карбоксил)	Карбоновые кислоты	$H_3C-\overset{\overset{H}{\parallel}}{C}-OH$
—NO <sub>2</sub>	Нитрогруппа	Нитросоединения	

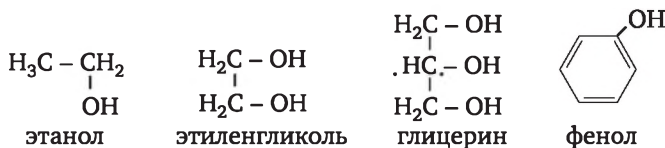


Окончание табл. 7.4

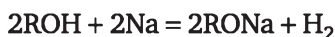
ФГ	Название	Классы	Примеры
$-\text{NH}_2$	Аминогруппа	Амины	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ -\text{C} = \end{array}$	Амидная	Амиды кислот	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O} \end{array}$
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$	Галогено- (фторо-, хлоро-, бромо-, йодо-)	Галогенпроизводные	$\text{CH}_3\text{Cl}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аминогруппа + карбоксил	Аминокислоты	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$

**Спирты** (или **алкоголи**) и **фенолы** являются производными углеводородов, содержащими одну или несколько гидроксильных групп (ОН).

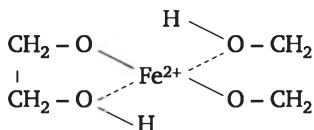
В спиртах ОН-группа связана непосредственно с насыщенным атомом углерода, в фенолах ОН-группа связана непосредственно с атомом углерода бензольного кольца.



Спирты проявляют слабые кислотные свойства, реагируя со щелочными металлами с образованием алкоголятов:

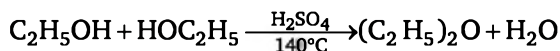


Гликоли обладают большей кислотностью, чем одноатомные спирты. Особенно легко идет замещение атома водорода на ионы тяжелых металлов в результате образования хелатных соединений.



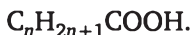
этиленгликолят железа(II)

Спирты, вступая в реакции между собой — межмолекулярная дегидратация спиртов, — образуют простые эфиры:

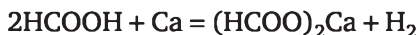
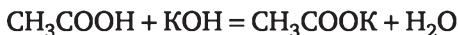


**Карбоновые кислоты** — органические соединения, содержащие в своем составе одну или несколько карбоксильных групп  $\text{COOH}$ .

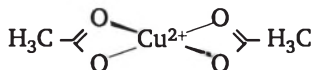
Формула гомологического ряда одноосновных карбоновых кислот (их еще называют «жирными» кислотами):



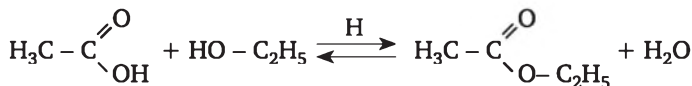
Карбоновые кислоты, реагируют с гидроксидами, основными оксидами и активными металлами с образованием солей:



Кислоты образуют с *d*-элементами прочные хелаты, что позволяет использовать их в качестве антикоррозионных присадок:



Сложные эфиры образуются при взаимодействии карбоновых кислот и спиртов:



### 7.3. Полимерные соединения

---

**Полимеры** (высокомолекулярные соединения) — химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировок — мономерных звеньев.

---

Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом ковалентными, ионными связями или по координационному типу.

Различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры.

Органические природные биополимеры обеспечивают процессы жизнедеятельности всех животных и растительных организмов. К ним относятся нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК), белки и полипептиды, полисахариды (целлюлоза, крахмал), полиизопрены (натуральный каучук, гуттаперча).

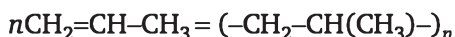
Синтетические полимеры — это продукты взаимодействия низкомолекулярных веществ.

В промышленности наибольшее применение нашли синтетические полимеры, полученные путем синтеза из низкомолекулярных органических соединений.

Синтетические полимеры — это продукты взаимодействия низкомолекулярных веществ. В промышленности наибольшее применение нашли синтетические полимеры, полученные путем синтеза из низкомолекулярных органических соединений, называемых «мономерами».

Полимерные соединения по своей прочности и эксплуатационным характеристикам могут заменить многие строительные материалы. Например, полипропилен используют для производства пластиковых труб, которые в последние годы полностью заменили металлические в сантехнических конструкциях.

Полипропилен получают полимеризацией из мономера — пропилена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  по реакции:



Большое число повторяющихся мономерных звеньев в цепной макромолекуле называется структурным звеном. Структурным звеном полиэтилена, используемого в качестве гидроизоляции является  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ , поливинилхлорида, применяемого при изготовлении оконного профиля —  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ . Молекулярная масса полимеров может достигать от нескольких тысяч до нескольких миллионов и является суммой масс большого числа мономерных звеньев. Число, показывающее сколько молекул мономера входит в состав полимера, называется «степенью полимеризации». В зависимости от числа мономерных звеньев полимеры могут находиться в различных агрегатных состояниях (табл. 7.5).

Таблица 7.5

**Влияние степени полимеризации на агрегатное состояние полимера и области его применения в строительстве**

Степень полимеризации	Агрегатное состояние полимера	Область применения
10—20	жидкое	Смазочные материалы, клеи
20—500	твердое	Мастики, воски, пропитки для ДСП
500—1000		Полиэтиленовые и полипропиленовые трубы, полистирольные утеплители
1000—10 000		Целлюлоза, каучуки, гидроизоляция

Например, полиэтилен с числом мономерных звеньев до 20 — вязкая жидкость, с большим числом звеньев — твердое вещество, из которого изготавливают пленки, трубы, пластмассовые конструкции.

При производстве синтетических полимеров получают макромолекулы с различным числом звеньев, поэтому молекулярную массу и степень полимеризации рассчитывают как среднее значение.

$$M_{\text{ср}} = \frac{\sum M_{\text{мономера}} \cdot n_i}{i}$$

где  $M_{\text{ср}}$  — средняя молярная масса полимера;  $M_{\text{мономера}}$  — молярная масса мономера;  $n_i$  — степень полимеризации различных видов макромолекул;  $i$  — число видов полимеров с различной степенью полимеризации.

Полимеры, отличающиеся по молярной массе, называют «полимергомологами».

**Пространственная изомерия.** Существуют полимеры с одинаковой молярной массой, но имеющие разное пространственное строение. Атомы углерода в полимерной цепочке находятся в гибридизации  $sp^3$  и образуют связи под углом  $109^\circ 28'$ , в результате радикалы ( $\text{CH}_3-$ ,  $\text{Cl}-$  и др.) могут находиться в различных пространственных конфигурациях в полимерной цепи.

Если все радикалы в цепочке расположены упорядочено, то такие полимеры называют «**стереорегулярными**». Разновидностью стереорегулярных полимеров являются синдиотактические и изотактические, например, натуральный каучук и гуттаперча.

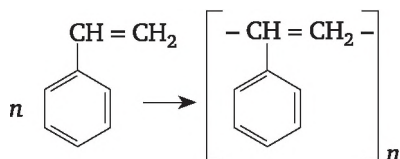
**Синдиотактические полимеры** характеризуются наличием в каждом мономерном звене макромолекулы по крайней мере одного асимметричного атома, причем конфигурации атомов на участках цепи чередуются.

**Изотактическими** называют полимеры, в которых заместители находятся по одну сторону от плоскости главной цепи, чередований пространственной конфигурации в звеньях не наблюдается.

Например, получение метилметакрилата (оргстекло) в толуоле приводит к выделению преимущественно изотактических форм ( $T_{\text{пл}} = 160^\circ\text{C}$ , плотность  $1,22 \text{ г/см}^3$ ), пиридине — синдиотактических ( $T_{\text{пл}} = 200^\circ\text{C}$ , плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ), которые существенно отличаются по свойствам.

Если в макромолекулах присутствуют двойные связи, то возможна цис- и транс-изомерия. Например, природный каучук цис-изомер, а синтетические аналоги — транс-изомеры.

По составу мономерных звеньев в макромолекуле выделяют **гомополимеры**, в которых чередуются одинаковые звенья (полистирол, поливинилхлорид):



Если в полимерной цепочке несколько типов мономерных звеньев, то образуются **сополимеры**.

**Номенклатура полимеров.** При обозначении полимеров обычно называют мономер с приставкой «поли» (например, полиэтилен, полиметилметакрилат) или используют тривиальное название. Например, полиметилметакрилат в России называют оргстеклом, в США — плексигласом.

В промышленности наибольшее применение нашли синтетические полимеры, полученные путем синтеза из низкомолекулярных органических соединений.

### 7.3.1. Получение полимерных соединений

Полимерные соединения получают двумя способами — полимеризацией и поликонденсацией.

---

**Полимеризация** — реакция образования высокомолекулярных соединений путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи.

---

Характерные особенности полимеризации.

1. В основе полимеризации лежит реакция присоединения.
2. Полимеризация является цепным процессом, так как включает стадии инициирования, роста и обрыва цепи.
3. Элементный состав (молекулярные формулы) мономера и полимера одинаков.

Мономерами в полимеризации могут быть вещества, способные вступать в реакции присоединения.

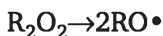
Это *непредельные соединения*, содержащие двойные или тройные связи:  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C\equiv C$  и др., а также некоторые вещества циклического строения

Процессы полимеризации можно классифицировать по виду инициатора.

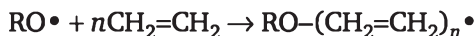
1. Свободно-радикальная полимеризация. Радикальными инициаторами могут служить:

- $H_2O_2$ ;
- органические пероксиды  $R-O-O-R'$ ;
- азосоединения  $R-N=N-R$ ;
- кислород;
- УФ- и  $\gamma$ -излучение;

Первая стадия — распад инициатора:



Вторая стадия — иницирование полимеризации свободным радикалом и рост полимера:



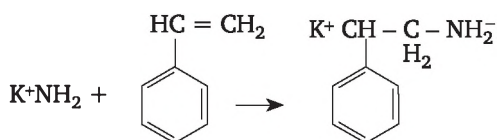
Третья стадия — обрыв цепи, происходит при взаимодействии с частицей, содержащей неспаренный  $\bar{e}$  ( $H\cdot$ ,  $RO\cdot$ )



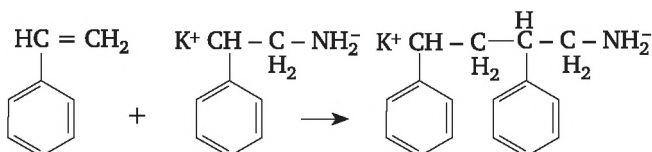
2. Анионная полимеризация. Инициаторы анионной полимеризации — щелочные металлы, их амиды, металлоорганические соединения.

На примере полимеризации стирола рассмотрим стадии анионной полимеризации.

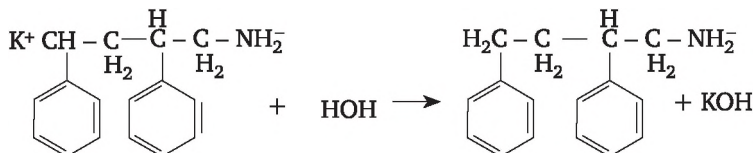
Первая стадия — присоединение сильного основания по месту простой или кратной связи:



Вторая стадия — рост анионной цепи за счет поляризации  $\pi$ -связи молекулы стирола:

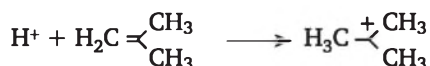
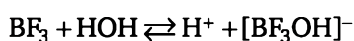


Третья стадия — обрыв полимерной цепи под действием полярных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.):

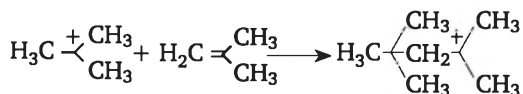


3. Катионная полимеризация. Инициаторами катионной полимеризации являются сильные кислоты, комплексные кислоты ( $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HSbF}_6$  и др.).

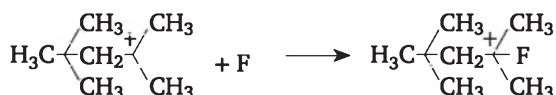
Первая стадия — иницирование начинается с получения  $\text{H}^+$  и присоединения его к непредельной связи изобутилена:



Вторая стадия — рост цепи за счет поляризации  $\pi$ -связи новой молекулы:

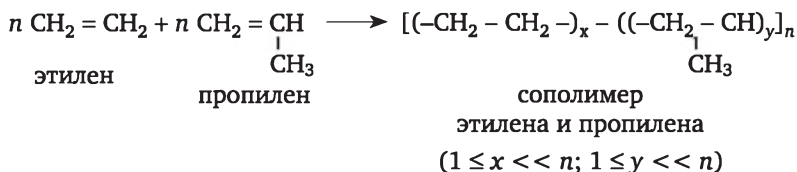


Третья стадия — обрыв цепи при взаимодействии анионами ( $\text{F}^-$  и др.)



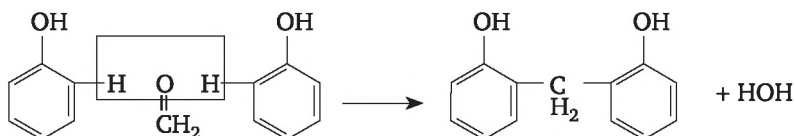
**Сополимеризация** — процесс образования высокомолекулярных соединений при совместной полимеризации двух или более различных мономеров называют *сополимеризацией*.

В качестве примера рассмотрим схему сополимеризации этилена с пропиленом:



**Поликонденсация** — реакция образования макромолекул из полифункциональных соединений, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных веществ ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и др.).

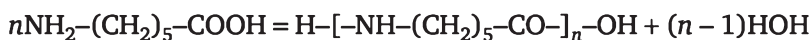
Например, получение фенолформальдегидных смол из фенола и формальдегида:



В зависимости от вида мономеров, участвующих в реакции поликонденсации, выделяют гомополиконденсацию и гетерополиконденсацию.

**Гомополиконденсация** осуществляется, когда в реакции участвует один мономер, содержащий несколько функциональных групп.

Например, при поликонденсации аминокaproновой кислоты  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$  основным продуктом будет линейный полимер, который применяют для изготовления синтетических нитей и особопрочных к истиранию деталей.



Побочными продуктами поликонденсации может является образование димеров, что приводит к прерыванию процесса.

На концах макромолекул остаются функциональные группы, которые дальше могут вступать в реакции поликонденсации, пока не образуется огромная макромолекула. Именно поэтому некоторые белки имеют молекулярную массу порядка нескольких миллионов.

**Гетерополиконденсация** протекает с участием не менее двух различных мономеров, каждый из которых содержит функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого.

Например, получение мочевино-альдегидных полимеров



При поликонденсации на всех стадиях процесса промежуточные продукты устойчивы и могут быть выделены в свободном виде.



**Мономерами** в поликонденсации могут быть спирты, кислоты, альдегиды, амины, галогенпроизводные.

### 7.3.2. Физические свойства полимеров

Физические свойства полимеров существенно зависят от химического состава, пространственного строения и взаимного расположения макромолекул, так называемой надмолекулярной структурой.

К основным свойствам стоит отнести:

1. **Эластичность** — способность давать большие, длительно развивающиеся обратимые деформации.

2. **Способность образовывать пленки** — связана со способностью растворяться в различных растворителях или плавиться без разрушения, преимущественно характерна для полимеров с линейной структурой, например, полиамиды (капрон), полиэфир (лавсан), тефлон и др.

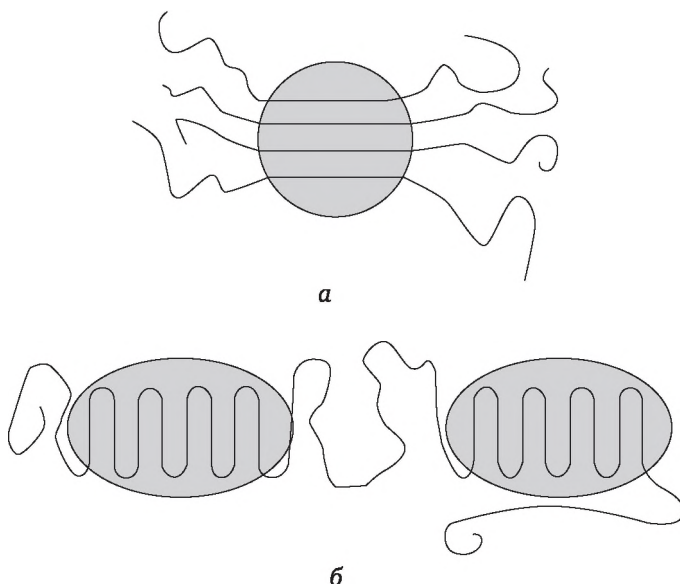
3. **Растворение** — протекающее через стадию набухания. Набухание полимера обусловлено разрушением надмолекулярных структур полимера при воздействии растворителя. Линейные полимеры могут образовывать с низкомолекулярной жидкостью истинные растворы или коллоидные системы.

4. Одной из особенностей растворов высокомолекулярных соединений является их **высокая вязкость**. Вязкость 1%-го полимерного раствора будет в 15—20 раз выше, чем чистого растворителя. Это связано с тем, что молекулы полимеров скручены в клубки, эти клубки двигаются вращаясь, при этом происходит трение с молекулами растворителя.

5. **Гибкость** — способность макромолекул без разрыва связей изменять свою форму. Основным фактором, регулирующим гибкость, является наличие заместителей. Кроме того, существенны внешние факторы, например температура. При этом линейная или пространственная структура полимера остается неизменной. Считается, что причиной гибкости полимеров является вращение по сигма-связям в макромолекуле. Тормозит вращение образование водородных или дипольных связей между заместителями, а также большой размер заместителя. Присутствие групп, способных образовывать водородные связи ( $-H...O-$ ) в молекуле капрона  $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$  приводит к уменьшению его гибкости. Такие полимеры называются **жесткоцепными**, к ним относятся пластмассы, пленки, волокна. **Гибкоцепными** полимеры проявляют свои свойства уже при степени полимеризации 20—100, чем длиннее цепь и меньше заместитель, тем выше гибкость и эластичность. Примерами таких полимеров являются каучуки и резины.

**Аморфные и кристаллические полимеры.** Аморфные полимеры отличаются отсутствием упорядоченной структуры макромолекул, рыхлостью, поэтому легче растворяются в близких к ним по полярности низкомолекулярных жидкостях. Кристаллические полимеры имеют, как правило, стереорегулярное строение макромолекул, образующих сложные надмолекулярные структуры (глобулы, пачки и др.).

Однако поскольку длина макромолекул очень большая, в ней возможно наличие участков с аморфным строением, поэтому получить полимер только с кристаллической структурой невозможно (рис. 7.6). Например, чтобы увеличить прочность волокон из синтетических полимеров, их несколько раз вытягивают, макромолекулы становятся параллельно, между ними образуются водородные связи, тем самым нить упрочняется.



**Рис. 7.6. Кристаллические области:**

**а** — фибриллярная структура кристаллических областей характерна для жесткоцепных полимеров; **б** — складчатая структура кристаллических областей характерна для гибкоцепных полимеров.

Образование под действием поля (гравитационного, электростатического, магнитного) кристаллической структуры полимера с параллельной упорядоченностью макромолекул в пределах небольшого объема — домена — применяют для изготовления жидких кристаллов и светодиодов.

**Деформационные состояния аморфных полимеров.** Амфотерные линейные полимеры могут находиться в трех физических состояниях.

1. Стеклообразное характеризуется полным ограничением подвижности всех структурных элементов аморфного полимерного тела.

2. Высокоэластическое возникает, когда ограничена подвижность макромолекул, но сохранена подвижность их сегментов. Это состояние отличается обратимыми деформациями растяжения до 1000% и низкой упругостью.

3. Вязкотекучее состояние возникает при подвижности всех структурных элементов полимера. В этом состоянии развиваются пластические и высокоэластичные деформации (рис. 7.7).

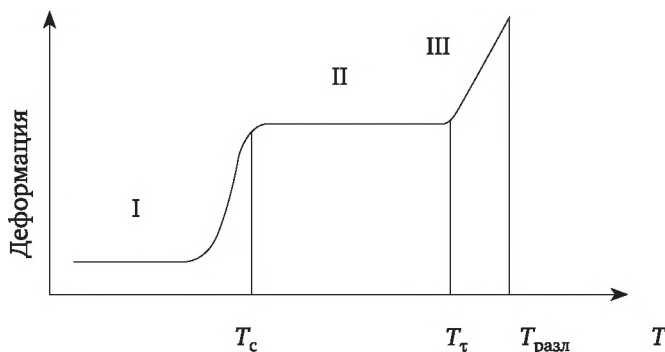


Рис. 7.7. Деформационное состояние полимеров:

I — стеклообразное состояние, II — высокоэластичное, III — вязкотекучее

Практическое применение полимеров определяется тем, в каком из этих состояний находится данный полимер при температуре его использования (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Области применения полимеров в различных состояниях деформации

Деформационное состояние	Доля упругих деформаций	Области применения
Стеклообразное	Обратимая деформация, 1—10%	пластмассы
Высокоэластичное	Обратимая деформация, > 100%	каучуки
Вязкотекучее	Необратимая деформация течения	при повышенных температурах используется для переработки полимеров в изделия

**Термопластичные и термореактивные полимеры.** Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются, а при охлаждении переходят в твердое состояние, не изменяя первоначальных свойств. Это линейные и разветвленные полимеры. Термопластичные линейные полимеры имеют наибольшую плотность, их макромолекулы способны к ориентации вдоль оси направленного механического поля (это используется, например, при формировании волокон и пленок). Термопластичные полимеры можно растворять. Свойства термопластичных полимеров обусловлены слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями между молекулами.

Термореактивные полимеры под влиянием тепла размягчаются, в результате химической реакции переходят в твердое состояние и необратимо утрачивают свойство размягчаться при нагревании. Это полимеры сетчатого (пространственного) строения. Термореактивные полимеры не плавятся, не растворяются, а только набухают в растворителях; определение молекулярной массы для таких полимеров утрачивает смысл (нет отдельных макромолекул, все цепи сшиты в единую сетку).

Сетчатые структуры могут быть получены из термореактивных полимеров. Например: Обычная резина мягка, но при вулканизации серой макромолекулы сшиваются дисульфидными связями S—S, и прочность растет.

Термические и электрические свойства полимеров:

1) теплоизоляторы — коэффициент теплопроводности полимеров значительно ниже, чем других твердых тел, около 0,2—0,3 В/(м·К);

2) нагревостойкость — диапазон температур, при которых можно эксплуатировать полимеры без ухудшения их механических свойств, ограничен. Нагревостойкость ограничивается началом размягчения, 320—400 К. Полимеры, стойкие при 500 К, считаются нагревостойкими, а при 600—700 К — высоконагревостойкими;

3) относительная убыль массы при нагреве до рабочей температуры не должна превышать 0,1—1%;

4) большинство полимеров — диэлектрики. Диэлектрическая проницаемость зависит от двух основных внешних факторов: температуры и частоты приложенного напряжения. В неполярных полимерах она лишь слабо уменьшается с ростом температуры вследствие теплового расширения и уменьшения числа частиц в единице объема. В полярных полимерах диэлектрическая проницаемость сначала растет, а затем падает, причем максимум обычно приходится на температуру, при которой материал размягчается;

5) электризация — процессы накопления поверхностных зарядов проходят очень интенсивно.

### 7.3.3. Химические свойства полимеров

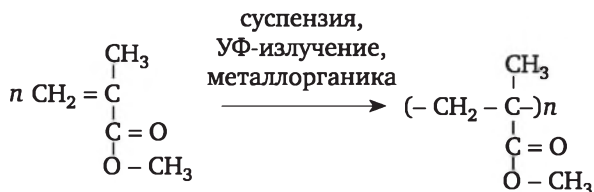
Для полимеров характерна высокая стойкость по отношению к неорганическим реактивам и меньшая — к органическим. В принципе, все полимеры неустойчивы в средах, обладающих резко выраженными окислительными свойствами, но среди них есть и такие, химическая стойкость которых выше, чем золота и платины. Поэтому полимеры широко используются в качестве контейнеров для особо чистых реактивов и воды, защиты и герметизации радиокомпонентов, и особенно полупроводниковых приборов.

Заместители (радикалы) в полимерной цепи проявляют те же свойства, что и в мономерном соединении. Например, карбоксильная группа в полимере ведет себя как слабая кислота, реагируя с металлами и щелочами (см. свойства органических соединений, параграф 7.2)

## 7.4. Применение полимеров в строительстве

Области применения полимерных соединений очень широки: изготовление пластмасс, лаков, красок, каучуков, синтетических волокон, пленок, композиционных материалов.

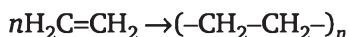
**Оргстекло (плексиглас).** Полиметилметакрилат — полимер эфира метакриловой кислоты.



Применяется: в отделке зданий, изготовлении перегородок и ограждений, прозрачных крыш.

Свойства: прозрачный светостойкий бесцветный полимер, растворимый в ацетоне, дихлорэтано, бензоле, уксусной кислоте; устойчив под действием воды, разбавленных кислот и щелочей, стоек к воздействию масел и бензинов, стоек к механическому воздействию, при ударе не рассыпается, а трескается, впоследствии легко сваривается и склеивается, может окрашиваться в различные цвета.

**Полиэтилен.** Получают из нефти реакцией полимеризации:



По способу получения делится на три вида (табл. 7.7).

Все виды полиэтилена размягчаются при помещении в кипящую воду, при комнатной температуре не растворимы в органических растворителях, при температуре 100°C и выше полностью растворяются в бензоле, плавают в воде.

Таблица 7.7

Виды полиэтилена и их свойства

Полиэтилен	Способ получения	Свойства
Высокого давления	12—17·10 <sup>3</sup> кПа, 200°C, инициатор O <sub>2</sub>	Мягкий, эластичный. Горит синеватым, светящимся пламенем с оплавлением и горящими потеками полимера. При горении становится прозрачным, это свойство сохраняется длительное время после гашения пламени. Горит без копоти. Горящие капли при падении с достаточной высоты (около полутора метров) издают характерный звук. При остывании капли полимера похожи на застывший парафин, очень мягкие, при растирании между пальцами жирны на ощупь. Дым потухшего полиэтилена имеет запах парафина. Плотность: 0,91—0,92 г/см <sup>3</sup>
Низкого давления	0,1—7·10 <sup>3</sup> кПа, 60—70°C, инициатор — соль тяжелого металла, растворитель — бензин	Прочный, твердый. Более жесткий и плотный чем полиэтилен высокого давления, хрупок. Проба на горение аналогична полиэтилену высокого давления. Плотность: 0,94—0,95 г/см <sup>3</sup>

Полиэтилен	Способ получения	Свойства
Среднего давления	8—11·10 <sup>3</sup> кПа, 120—150°С, инициатор — оксид хрома, растворитель — бензин	Самый жесткий из полиэтиленов. Плотность: 0,96—0,97 г/см <sup>3</sup>

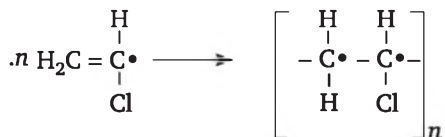
Применяется полиэтилен в качестве электроизоляционных оболочек кабелей, для производства водопроводных и канализационных труб (до 75% пластиковых труб в РФ изготовлены из полиэтилена), гидроизоляции строительных материалов.

В строительстве широко используется **вспененный полиэтилен**:

- укрепление стен под гипсокартон, бетонные перекрытия, крышу;
- подложка под паркет, линолеум, напольные плиты;
- теплоизоляция трубопроводов, систем водоснабжения, вентиляции, кондиционирования;
- укрывной материал для бетонных стяжек при заливке в зимний период.

**Полиэтилен, модифицированный карбонатом кальция** — полиэтилен, наполненный природным карбонатом кальция. Используют для производства облицовки и ламината в домах, лифтовых кабинках. Наполнитель СаСО<sub>3</sub> — антипирен (присадка против горения и дымления). При утилизации полимеры с наполнителями быстрее разлагаются, снижая агрессивное воздействие на 30—70%. Себестоимость продукции из полимера с наполнителями снижается за счет введения 40—70% добавок от объема полимера. Наполнитель придает полимеру повышенную износостойкость.

**Поливинилхлорид (ПВХ)**. Получают реакцией полимеризации винилхлорида:



Полимер поливинилхлорид трудногорюч, при удалении из пламени самозатухает, при горении сильно коптит, в основании пламени можно наблюдать яркое голубовато-зеленое свечение, очень резкий, острый запах дыма. При сгорании образуется черное, угледоподобное вещество (легко растирается между пальцами в сажу). Растворим в четыреххлористом углероде, дихлорэтано. Плотность 1,38—1,45 г/см<sup>3</sup>.

Поливинилхлорид хорошо совмещается со многими органическими соединениями — пластификаторами, придающими полимеру пластичность. Полимер, содержащий до 40% пластификатора, называется пластикатом.

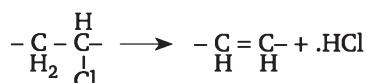


Применение полимеров на основе ПВХ:

- изоляция электрических проводов;
- водопроводные трубы (10% пластиковых труб в РФ);
- облицовочные материалы;
- металлопрофиль (окна, двери);
- металлопрофиль для изготовления крыш, водостоков.

*Особенности композиций на основе ПВХ для металлопрофиля.* Оконный профиль. 90% пластиковых окон и дверей изготавливают из ПВХ. Для сохранения белизны, механической прочности повышения устойчивости от воздействия внешних факторов (Т, О<sub>2</sub>, О<sub>3</sub>, УФ, атмосферные загрязнения) добавляют стабилизаторы.

**Причина разрушения ПВХ.** В низкокачественном полимере присутствуют непрореагировавшие молекулы мономеров винилхлорида, поэтому оставшиеся кратные связи  $\text{--C=C--}$  реагируют с О<sub>2</sub>, О<sub>3</sub> воздуха, в результате чего образуются кислородсодержащие группы, ускоряющие разрушение полимера. Роль стабилизаторов заключается в антиоксидантном действии — они являются акцепторами О<sub>2</sub> и ингибиторами дегидрохлорирования. Сущность дегидрохлорирования — выделение хлороводорода, что приводит к образованию двойных связей в полимере:



К стабилизаторам относятся фенолсульфиды, вторичные ароматические амины, соевое масло, карбоксилаты металлов. Подвижный водород этих веществ присоединяется к атомам углерода и ингибирует дегидрохлорирование.

Наиболее распространенные в РФ металлопластиковые окна (около 75%) содержат свинец в качестве стабилизатора. Однако в последнее время стали использовать соли Ca/Zn, Al/Mg и называть пластики экологически чистыми, хотя цинк также проявляет отравляющее действие на животных и человека.

**Полистирол.** Получают реакцией полимеризации стирола. Полистирол быстро «стареет», легко гнется, склонен растрескиваться, ломается с характерным треском. На изломе наблюдается мелкозернистая структура. Горит ярким, сильно коптящим пламенем (хлопья копоти тонкими паутинками взмывают вверх). Запах сладковатый, цветочный. Полистирол хорошо растворяется в органических растворителях (стирол, ацетон, бензол). Плотность полистирола: от 1,05 до 1,08 г/см<sup>3</sup> (тонет в воде). Применяется как органическое стекло, в качестве электроизолятора.

**Пенополистирол (пенопласт)** — легкий, пористый материал белого цвета. Один из лучших и доступных тепло-звукоизоляционных материалов. Объемная масса: 0,01—0,1 г/см<sup>3</sup>. Проба на горение аналогична полистиролу. Легко растворяется в ацетоне.

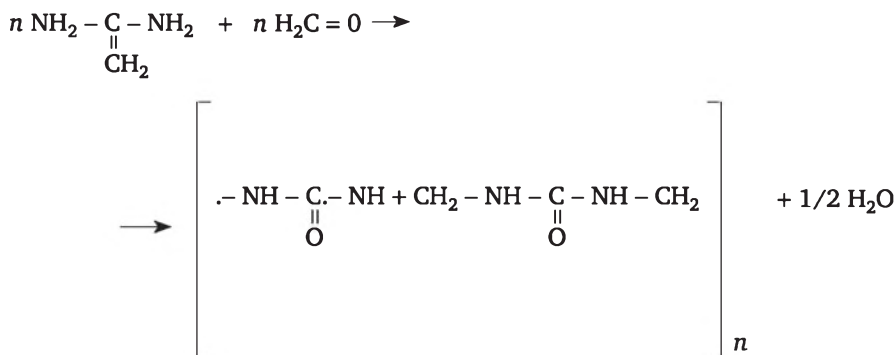


Применение:

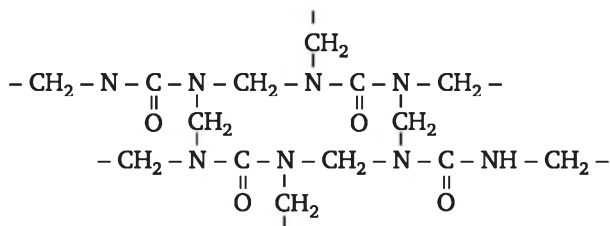
- тепло и звукоизоляционные плиты;
- строительный материал для быстровозводимых домов;
- в качестве подложки под железнодорожные рельсы и под покрытие на площадях и улицах.

**Карбамидные полимеры** — продукты реакции поликонденсации карбамида (мочевины) с формальдегидом, бесцветный полимер, устойчивый на свету, с сетчатым строением.

Процесс поликонденсации — многостадийный процесс. Первая стадия отражает взаимодействие карбамида и формальдегида с образованием цепочечной структуры:



На второй стадии продукты конденсации подвергаются дальнейшим процессам этерификации, отверждения, в результате получают сетчатый полимер:

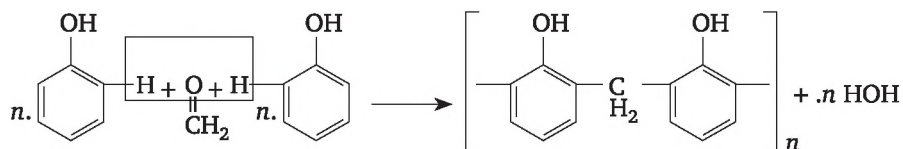


Применение:

- пенополикарбамид «мипора» (смешивают водный раствор полимера с пенообразователем — сульфонафтенем и сушат при комнатной температуре) имеет большую термостойкость по сравнению с пенополистиролом и используется для изготовления термостойких деталей;
- лаки, краски, клеи — пропитанные ими ткани не мнутся;
- изготавливают дверные ручки, выключатели;
- с наполнителем в виде стружек древесины и опилок используют для изготовления мебели, стеновых панелей, МДФ.

**Фенолоформальдегидные полимеры.** Получают реакцией поликонденсации фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--OH}$  с формальдегидом  $\text{CH}_2\text{=O}$ .

Схематически процесс конденсации можно представить в виде:



В зависимости от катализатора структурное звено имеет два вида строения:

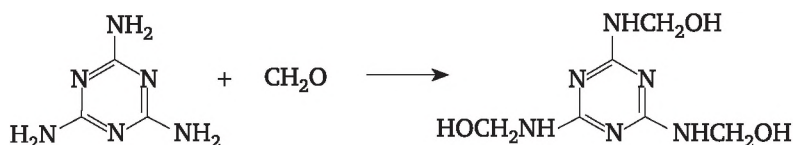
- 1) новолачные — фенол-формальдегид (7 : 6), катализатор HCl (имеют линейное (цепочное) строение);
- 2) резольные — фенол-формальдегид (6 : 7), катализатор NaOH (имеют сетчатое строение).

Применение:

- изготовление лаков, эмалей, клеев;
- пропитывание растворами резолов различных наполнителей (порошкообразные и волокнистые материалы, бумага, ткани, древесный шпон). После удаления растворителя получают текстолит, который формуют при 130—180°C и 100—300 кг/см<sup>3</sup>, получая экспан и други строительные материалы;
- изготовление водоупорной фанеры, древесных слоистых пластиков (ДСП).

**Меламиноформальдегидные смолы.** Меламин нашел широкое применение в производстве пластмасс, по своим характеристикам меламиноформальдегидные смолы намного лучше фенол- и карбамид-формальдегидных смол.

Меламин легко реагирует с формальдегидом, образуя прозрачный материал:

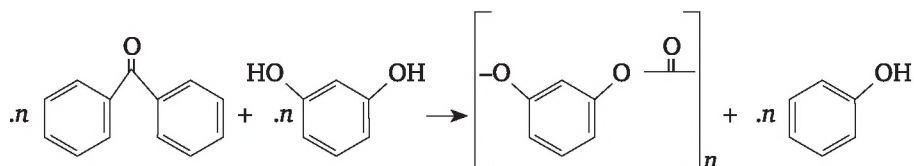


По свойствам полимер более прочный на разрыв и изгиб, имеет низкое влагопоглощение по сравнению с другими формальдегидными полимерами.

Применение: лаки — покрывают и склеивают древесину (ДСП), при термической обработке (150—170°C) прессуют различные детали.

**Поликарбонаты.** Полиэфиры угольной кислоты и двухатомных фенолов. Твердые вещества, растворимые в хлорорганике, устойчивые в воде, растворах солей, кислот и щелочей, размягчаются при 180—300°C.

Получение: поликонденсация эфира угольной кислоты с фенолом в расплаве (150—300°C) в вакууме:



Применение:

- строительный материал для внутренней отделки помещений;
- лаковые диэлектрические покрытия, пленки.

**Полиуретан.** Очень гибкий и эластичный материал (при комнатной температуре). На морозе хрупок. Горит коптящим, светящимся пламенем. У основания пламя голубое. При горении образуются горящие капли-потеки. После остывания эти капли — липкое, жирное на ощупь вещество. Полиуретан растворим в ледяной уксусной кислоте. Полиуретаны стойки к воде, устойчивы к атмосферным воздействиям; температура плавления зависит от R, как правило, чем больше атомов углерода в R (или при наличии ароматического кольца), тем температура выше.

Получение: полимеризация гликолей (многоатомные спирты) с диизоцианатами в хлорбензоле при 200°C в присутствии щелочи:



Применение:

- герметики, стойкие к воде («пенополиуретановые пены»;
- клеи-«полистали» (ФРГ) или «жидкие гвозди» (Россия).

**Битумно-полимерные материалы.** Битумы — коллоидные системы, состоящие из дисперсной среды (нафты — циклоалканы с 5—6 атомами C, парафины — алканы, ароматические соединения) и дисперсной фазы (асфальтены — полимеры природной нефти с молекулярной массой 1600—6000 г/моль).

Характеристики битумно-полимерных связующих:

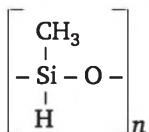
- 1) температура размягчения (85—110°C);
- 2) морозостойкость — не выше 25°C;
- 3) теплостойкость не ниже 85°C;
- 4) гибкость на стержне радиусом 25 мм не выше -15°C.

Применение:

- 1) дорожные покрытия;
- 2) покрытия подземных трубопроводов для защиты от коррозии;
- 3) гидроизоляция подземных частей зданий;
- 4) изготовление кровельных материалов (битумный полимер наносится на картон, стеклохолст, полипропилен, покрывается пленкой или мелким гравием, песком)

**Кремнийорганические полимеры (полисилоксан).** Выделяют силоксановые  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  и карбосилоксановые  $-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-$  полимеры.

Получение: радикальная полимеризация непредельных кремнийорганических соединений. Применение: добавки в бетон и известняк для увеличения долговечности



## 7.5. Полимерные компаунды

**Полимерные компаунды** — смеси полимеров с различными наполнителями, не содержащие летучих растворителей и отверждающиеся без выделения газо- или парообразных веществ.

1. **Наполнители** — твердые или жидкие вещества, которые вводятся в полимерную массу для усиления и придания желаемых физических свойств (прочности, теплостойкости, диэлектрических свойств, ускорения схватывания и др., табл. 7.8).

Наполнители бывают органические (древесина, растительные волокна), минеральные (андезит, перлит, кварцевый песок, песок строительный, сланцевая мука, цемент, шунгит) и неорганические (сажа, графит).

Таблица 7.8

**Химический состав минеральных наполнителей с указанием процентного содержания, входящих в них элементов**

Наименование наполнителя	Элементный состав наполнителей, %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	N <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Андезит	60—61	15—16	6,5—7,5	5,5—6,5	2,5—3,5	7	8,5	—
Перлит	65—75	12—15	0,6—2,5	1,5—2,5	0,5—1,5	4,8	4—8	—
Кварцевый песок	97—98	1,7	0,1	—	0,17	—	—	—
Песок строительный	92,74	2,03	1,2	1,08	0,3	0,47	0,02	0,89
Сланцевая мука	56	22	7,3	0,2	1,6	1	4,5	—
Цемент М-400	23,7	5,7	0,53	66	2,8	1	—	—

Роль минеральных наполнителей в полимере.

1) для получения ячеистой структуры и снижения температурной деформации используют мука : песок = 1,5 : 2;

2) размеры частиц наполнителя 1—50 мк, способствуют увеличению твердости, упругости, прочности;

3) оксиды кремния и алюминия ускоряют процесс полимеризации, играя роль зародышей образования полимерной фазы.

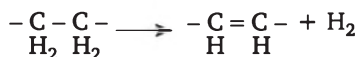
2. **Красители и светостабилизаторы** используют для придания изделию желаемой окраски, а также для выдерживания без воздействия температуры, воды сохранения цвета при формовке и в процессе эксплуатации.

Добавление красителей возможно в любые белые или бесцветные полимеры (оргстекло, полиэтилен, тефлон, различные смолы, полистирол и др.).

Также в полимеры добавляют светостабилизаторы — обеспечивающие свето- и теплостойкость. Фенолпроизводные добавляют в полипропилен,  $\text{TiO}_2$  добавляют в прозрачные полимеры (оргстекло, полиэтилен, смолы) для рассеивания УФ лучей.

3. **Антиоксиданты** — вещества, предотвращающие разрушение полимеров, изменение их окраски.

В процессе использования изделия из пластика под действием внешних факторов (температуры, ультрафиолетового излучения и др) могут происходить процессы с образованием непрочных связей: дегидрирование, дегидратация, дегидрохлорирование:



Атмосферный кислород и озон реагируют с атомами углерода по кратным связям, образуя оксисоединения, которые являются катализаторами деструкции полимеров.

Антиоксиданты, являясь источником ионов водорода, взаимодействуют с непрочными углеводородами, ингибируя процесс разрушения, кроме того, они поглощают УФ-излучение.

Синтетические антиоксиданты — ароматические амины, дитиокарбаматы металлов, пылевидные металлы, карбоксилаты переходных элементов, фосфиты, гидроксилмины, фенолпроизводные. К природным относятся бета-каротин, витамин Е, куркумин.

4. **Антипиреновые** добавки — материалы трудногорючие, самозатухающие (дымоподавляющий наполнитель).

К ним относятся: бора, борная кислота, вольфраматы и молибдаты щелочных и щелочноземельных металлов, силоксан, жирные кислоты, гидроксид алюминия, магния, карбонат кальция.

Наибольшее распространение нашли карбонат кальция и гидроксид магния как наиболее дешевые и доступные. Добавляются в полиэтилен, полистирол, полипропилен, смолы, которые применяются в производстве проводов, кабелей, строительных материалов (облицовка лифтовых кабин), электрических приборов, аккумуляторов и т.п.

Размер гранул  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  0,5—5 микрон.

Внесение добавок составляет 40—70% от объема полимера

5. **Лубриканты** (смазочные материалы) используют для повышения износостойкости полимеров. В количествах от 0,1 до 40% вносят графит, сульфиды металлов, соли высших карбоновых кислот, тальк и др., что позволяет образовывать на поверхности трения легкоподвижные слои.

Добавки смазочных масел 40—50% способствуют при нагреве миграции смазки в участки с высокой температурой, т.е. образованию непрерывной смазочной пленки.

Недостатком является ограниченность ресурса работы узла трения из-за ограниченности доли внесения смазки. Поэтому добавляют поглотители смазки — порошки металлов, их оксидов, графит, силикаты и др.

6) *Пластификаторы*. Пластификация — процесс повышения подвижности структурных элементов макромолекул путем введения в полимер специальных добавок-пластификаторов. Введение пластификаторов понижает температуры стеклования и текучести полимера, уменьшает модуль упругости, делает полимер более деформируемым и способным к переработке.

В качестве пластификаторов используют эфиры фосфорной, ароматических и алифатических дикарбоновых кислот, олигомерные молекулы, а также камфору, глицерин, воду, минеральные масла, соевое и касторовое масло дибутилфталат, трикрезилфосфат и др. Вещества, повышающие пластичность композиции при повышенной температуре, придают готовому изделию морозостойкость, повышают эластичность и упругость.

Современная промышленность применяет в качестве пластификаторов силиконовые каучуки (полиметилсилоксан). Введение 0,2% увеличивает ударопрочность, устойчивость к истиранию полимеров на 20–50%, в карбонатнаполненных полиэтилене и полипропилене с введением силиконового каучука увеличилась текучесть на 20–40%.

7) *Специальные добавки*. Добавление 1–3% от массы зародышей кристаллизации (оксиды кремния и алюминия) способствует получению непрозрачного полимера полипропилена и полиэтилена

Добавление в древеснонаполненные компаунды смеси стеарата цинка и бис-стеарамида позволяет получить более гладкую поверхность полимера по сравнению с классическими смазочными материалами

## 7.6. Лакокрасочные покрытия

**Лакокрасочные материалы** — композиции, содержащие растворители, красители и пигменты, загустители, пленкообразующие вещества, ПАВ, специальные добавки (противогрибковые), декоративные наполнители (алюминиевая пудра, полимеры, светоотражатели и др.). Используются в декоративных целях и защиты строительных материалов от внешнего воздействия. К лакокрасочным покрытиям можно отнести лаки, эмали, грунтовки и шпатлевки.

**Лаки** представляют собой растворы пленкообразователей в органических растворителях. Если к лакам добавить суспензии пигментов то получают **эмали**. Шпатлевки кроме пленкообразователей содержат наполнители в виде мела, гипса, алебаstra и др.



Основным компонентом всех лакокрасочных покрытий являются пленкообразователи, их подразделяют на:

1) олигомерные — не способны формировать твердые пленки в обычных условиях без дальнейших химических реакций. К ним относятся алкидные смолы, полиуретаны, фенольные смолы, эпоксидные смолы и др.;

2) полимерные — способны формировать качественные пленки без дополнительных химических превращений. К ним относятся нитроцеллюлоза, виниловые полимеры, акриловые и др.

Процессы пленкообразования могут протекать в результате испарения растворителя из раствора или испарения одной из фаз эмульсии, причем, при этом может происходить одновременно и процесс полимеризации. Реакция полимеризации может протекать под воздействием температуры, кислорода, катализатора и др.

В зависимости от типа пленкообразователя выделяют **масляные, смоляные и эфироцеллюлозные лаки**.

Смоляные лаки изготавливают на основе полимеров:

— *поливинилацетальные* обладают повышенной адгезией к металлам, используют в изготовлении фосфатирующих антикоррозионных грунтов;

— *полиакриловые*, бесцветные устойчивые к атмосферному воздействию;

— *хлоркаучуковые*, используют для кислотоупорных покрытий;

— *алкидные и алкидно-стирольные* отличаются быстрым высыханием, поэтому используются для внутренней отделки помещений;

— *полиэфир-акрилатные*, представляют собой 70%-ный раствор гликолевых полиэфиров метакриловой кислоты в растворителях, применяются для покрытия бетонов, ДСП, окраски стеклопластиков, после высыхания имеют зеркальный блеск.

**Красителями** называют вещества, получаемые методами органического синтеза и предназначенные для окраски различных материалов.

Было получено большое число красителей. Наличие цвета объясняется теорией зависимости цвета красителя от строения его молекул.

Глаз человека воспринимает вещества окрашенными, если они поглощают свет в видимой области спектра (400—760 нм), при этом глаз видит предмет окрашенным в цвет, дополнительный к поглощаемому (табл. 7.9).

Яркие краски обусловлены поглощением света в узком диапазоне, неяркие (например, коричневый, бордо, хаки) — в широком, серая и черная окраска — поглощением практически всей видимой области спектра.

Цвета твердого вещества и раствора этого вещества не обязательно будут одинаковыми из-за различного характера окружения молекул в твердом соединении, например из-за образования сольватных оболочек.

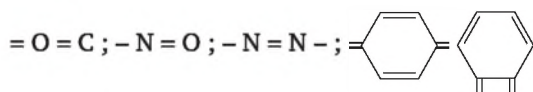


**Таблица 7.9**

### Соотношение цвета предмета и длины поглощаемого им излучения

Длина волны, нм	Поглощаемое веществом излучение	Цвет предмета, воспринимаемый человеческим глазом
400—435	фиолетовый	зеленовато-желтый
435—480	синий	желтый
480—490	зеленовато-синий	оранжевый
490—500	синевато-зеленый	красный
500—560	зеленый	пурпурный
560—580	желтовато-зеленый	фиолетовый
580—595	желтый	синий
595—605	оранжевый	зеленовато-синий
605—730	красный	синевато-зеленый
730—760	пурпурный	зеленый

Согласно хромофорной теории все красители и пигменты содержат в своем составе особые группы атомов с сопряженными двойными связями и неподделенными парами электронов:



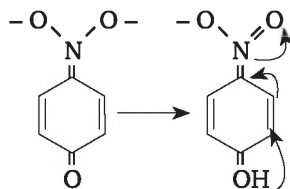
Последняя группировка атомов называется хиноидной. При изменении рН раствора или при диссоциации хромофоры могут перегруппировываться. Перемена окраски индикаторов, согласно хромофорной теории, — это результат изменений в их внутреннем строении. У одноцветных индикаторов это связано с появлением или исчезновением хромофоров. У двухцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие.

Интенсивность окраски молекулы обусловлена числом сопряженных связей и их делокализацией.

Например, бесцветный дифенилэтилен имеет в составе одну связь  $\text{C}=\text{C}$ -, а дифенидекапентаен-1,3,5,7 имеет четыре сопряженных двойных связи и ярко-оранжевую окраску.

Цветность также обусловлена способностью оттягивать электроны, что приводит к увеличению протяженности цепи сопряжения и степени смещения электронов по цепи сопряжения (вектор сопряжения) для случая, когда электроноакцепторная группа находится на одном конце системы, а электронодонорная — на другом.

Так, в случае нитрофенолят-иона можно ожидать значительной стабилизации в результате взаимодействия сильной электронодонорной группы  $O^-$  и сильной электроноакцепторной группы  $NO_2$  по сравнению с нитрофенолом.



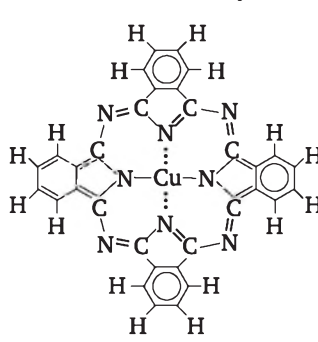
Существует связь между высокой степенью делокализации электронов в такой системе и ее спектром поглощения: нитрофенолят-ион в воде образует желтый раствор, а нитрофенол зеленоватый цвет. Структуры отличаются тем, что группа  $-OH$  обладает не такими сильными электронодонорными свойствами, как  $O^-$ , поэтому делокализация незначительна.

**Пигментные лаки.** Пигментные лаки из красителей получают переводом их в нерастворимые соли бария, кальция, свинца, марганца и др. Для лакокрасочной промышленности наибольший интерес представляют соли азокрасителей (табл. 7.10). Пигментные лаки из азокрасителей называются азолаки. Из основных красителей получают лаки (фанали), отличающиеся высокой светостойкостью.

При покраске важным этапом является фиксирование окраски. Одним из способов получения стойких окрасок является закрепление красителя с помощью химических реакций. Например, целлюлоза древесины содержит большое число групп  $-OH$ , с которыми может взаимодействовать краситель. Возможно также образование водородных связей, комплексообразование и сорбционное взаимодействие и др.

Таблица 7.10

Некоторые широко используемые пигменты

Цвет	Неорганические пигменты	Органические пигменты
Черный	Технический углерод (сажа)	Анилиновый черный
Желтый	Хроматы свинца, цинка, бария, $(PbCrO_4, ZnCrO_4, BaCrO_4)$ сульфид кадмия $(CdS)$ , моногидрат оксида железа $(FeO \cdot H_2O)$	Никелевый желтый азопигмент
Синий, фиолетовый	Ультрамарин $(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2)_n$ , железная лазурь $3\{[Fe_4(CN)_6] \cdot 0,6K_4Fe(CN)_6\}$ , кобальт синий $CoO \cdot Al_2O_3$	Фталоцианиновый голубой 
Зеленый	Оксид хрома(III) $(Cr_2O_3)$	Фталоцианиновый зеленый

Цвет	Неорганические пигменты	Органические пигменты
Красный	Оксид железа(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), селенид кадмия, свинцовый сурик, красные свинцовые кроны ( $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ )	Толуидиновый красный
Белый	Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ), цинковые белила, сурьмяные белила, карбонатные свинцовые белила ( $\text{PbCO}_3$ )	—

*Химическая природа пигмента.* Укрывистость пигмента обусловлена его природой. Например, диоксид титана рассеивает свет, тогда как сажа поглощает.

Химическая природа пигментов предопределяет их стойкость к воздействию тепла, растворителей, кислот, щелочей и других химических веществ. Так, пигменты, являющиеся продуктами азоконденсации имеют исключительную термостойкость и стойкость к растворителям.

Некоторые широко используемые пигменты представлены в табл. 7.10.

**Форма и размер частиц** оказывают существенное влияние на свойства красок и физико-механические свойства лакокрасочных покрытий. Размер частиц пигментов в красках изменяется от 0,01 мкм до нескольких десятков. Чем меньше размер частиц, тем более ярко выражен цветовой спектр. Для улучшения смачиваемости пигментов растворителем добавляют ПАВ (стеараты алюминия, четвертичные аммониевые основания и др.), что позволяет снизить расход красителей на 20—30%.

**Растворители** — низкомолекулярные летучие вещества органического и неорганического происхождения, применяются для растворения пленкообразователей и разбавления лакокрасочных покрытий.

В последние годы все чаще стали использовать в качестве растворителя воду, как экологически чистый безвредный для человека компонент. К водорастворимым пленкообразователям относятся природные — крахмал, камедь, декстрины, к синтетическим — полиэферы, меламинформальдегидные смолы, алкидные смолы, полимеры, содержащие карбонатные, amino- и гидроксильные группы.

Для улучшения смачиваемости различных компонентов водно-дисперсионных покрытий и регулирования вязкости лакокрасочных материалов используют эмульгаторы, стабилизаторы, диспергаторы и загустители.

**Эмульгаторы** представляют собой поверхностно-активные вещества (стеараты металлов, аммониевые основания и др.), которые добавляют при получении водной дисперсии. В качестве **стабилизаторов** вносят поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу. В качестве загустителей, повышающих вязкость, и соответственно толщину слоя краски, применяют полимерные соединения на основе полисилоксанов, полиэтилена.

**Наполнители** обладают целым рядом функций — повышают водостойкость, изменяют пластичность грунтовок и шпатлевок, заменяют пигменты более дешевыми компонентами.

Например, дорогие пигменты титановые и цинковые белила частично заменяют мелом  $\text{CaCO}_3$ , гипсовым ангидритом  $\text{CaSO}_4$  или цеолитовыми наполнителями.

## Лабораторная работа

В ходе выполнения задания студент самостоятельно осуществляет химические опыты, записывает признаки и уравнения реакций, на основании проведенных исследований делает выводы о свойствах органических соединений полимеров, способах их получения и областях применения.

### Опыт № 1. Влияние структуры полимера на его набухание

*Реактивы и оборудование.* Желатин пищевой и желатин; обработанный 40%-м раствором формальдегида; дистиллированная вода; 2 стакана; пробирки; весы; электроплитка; фильтровальная бумага; калька.

*Ход работы.* Взвешивают на технических весах по 0,1 г обычного желатина и желатина, предварительно обработанного формалином. Навески помещают в разные стаканы, приливают по 10 мл дистиллированной воды и оставляют набухать в течение 30 мин. Затем желатин извлекают из воды, обсушивают фильтровальной бумагой и взвешивают на кальке.

Из каждой навески берут небольшое количество набухшего желатина, переносят в пробирки, приливают по 5 мл дистиллированной воды и нагревают на водяной бане до полного растворения полимера в одной из пробирок.

*Задание.* Запись данных опыта.

1. Результаты взвешивания внесите в табл. 7.11.

Таблица 7.11

Результаты взвешивания желатина

Вид желатина	Масса желатина до замачивания, г ( $m_0$ )	Масса желатина после замачивания, г ( $m_t$ )	Степень набухания, $\alpha$
Желатин обычный			
Желатин обработанный			

2. Рассчитайте степень набухания обычного желатина и обработанного формалином:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0}.$$

3. Зафиксируйте различия в степени набухания и растворимости обычного и обработанного формалином желатина. Объясните, почему это происходит?

4. Приведите схему реакции между желатином ( $\text{Ж-NH}_2$ ) и формальдегидом ( $\text{CH}_2=\text{O}$ ).

### Опыт № 2. Пластификация желатиновых гелей

*Реактивы и оборудование.* Раствор желатина 15%; глицерин; вазелин; пипетки 5 и 10 мл; пробирки; чашки Петри; стаканы; часовое стекло; весы аналитические, сушильный шкаф.

В три чашки Петри, стенки и дно которых смазаны вазелином или парафином, наливают по 5 мл 15%-ного раствора желатина. Во вторую и третью чашки добавляют глицерин: в одну — 5 капель, в другую — 10 капель, и тщательно перемешивают палочкой. Полученные растворы высушивают в сушильном шкафу 30 мин при  $90^\circ\text{C}$  до образования пленок.

Затем пленки вынимают из чашек. Пленку, не содержащую глицерина, опускают в воду и наблюдают за изменением ее деформационных свойств.

*Задание.* Запись данных опыта.

1. Опишите внешний вид и механические свойства пленок желатина после высушивания в присутствии и отсутствии глицерина.

2. Объясните влияние глицерина и воды на механические свойства желатиновых пленок.

### Опыт № 3. Идентификация полимеров по поведению их при горении

*Реактивы и оборудование.* Образцы полимеров; спиртовка; металлический пинцет.

*Ход работы.* Проба на сжигание является одним из предварительных испытаний полимеров. Опыт проводят в пламени спиртовки. Кусочек полимера, зажав пинцетом, осторожно вносят в пламя, сразу после начала горения образец убирают из пламени. Отмечают поведение полимера при поднесении к пламени, при внесении в пламя и удалении из него, вид остатка (зола) после сжигания и запах при его горении.

По характеру горения полимеры можно разделить на 3 группы.

1. Вещество не воспламеняется, сохраняет форму, при горении издает запах аммиака (мочевина-формальдегидный полимер), фенола (фенолоформ-альдегидный полимер) и т.п.

2. Полимер горит в пламени, гаснет при удалении из него, издает запах жженой резины (хлоркаучук), иной резкий запах (поливинилхлорид), запах уксусной кислоты, искрит (ацетилцеллюлоза).

3. При поднесении к пламени плавится, при удалении из пламени продолжает гореть ярким пламенем:

- а) очень быстрое горение (со взрывом) — нитроцеллюлоза;
- б) голубое пламя и запах:

- сильный сладковатый (полиметакрилат);
- запах горелого волоса, овощей или аммиака, остаток после горения — твердый круглый шарик (полиамид);
- слабый сладковатый (поливинилформаль);
- прогорклого масла и искрение (ацетобутират целлюлозы);
- без искрения (поливинилбутираль)
- в) пламя яркое, светящееся и запах:
  - парафина (полиэтилен);
  - резкий неприятный, полимер течет по каплям, остаток бело-коричневого цвета (полиуретан);
  - жженой резины, пламя с зеленой каймой, возможны белые вспышки (хлоропрен);
- г) пламя светлое, коптящее:
  - сладковатый запах цветов (полистирол);
  - сладковатый запах, обугливается, остаток бело-коричневого цвета (полиэфир);
  - д) пламя окружено желто-зеленой каймой; смола, воспламенившись, долго горит, издавая сладковатый запах (этилцеллюлоза).

*Задание.* Запись данных опыта.

1. Результаты занесите в табл. 7.12.

Таблица 7.12

**Идентификация полимеров по сгоранию**

Поли- мер	Способность к воспламене- нию	Цвет пла- мени	Характер горения	Запах	Вид остатка

2. На основании наблюдений ответьте, какие полимеры были представлены для анализа, в каких областях строительства используются материалы на их основе.

#### **Опыт № 4. Качественные реакции на функциональные группы органических веществ и полимеров**

*Реактивы и оборудование.* Образцы полимеров; спиртовка; пробирка с держателем; иодкрахмальная бумага; дифениламин; спиртовый раствор NaOH 0,1 н; гидроксилламин солянокислый, 1%-ный раствор FeCl<sub>3</sub>; 10%-ный раствор HCl, резорцин, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц), KI 1 н, 50%-ный раствор CH<sub>3</sub>COOH, NaOH (конц).

**А. Качественная реакция на галогенсодержащие полимеры.**

1. Небольшой кусочек полимера помещают в петельку предварительно прокаленной в пламени медной проволоки и вносят в пламя. Положительная реакция — наличие зеленой каймы пламени.

2. В сухую пробирку помещают образец полимера и нагревают до разложения. Когда начинается обильное выделение паров, к отверстию пробирки подносят смоченную иодкрахмальную бумагу. Ее поси-

нение свидетельствует о наличии в парах свободного хлора. Иодкрахмальная бумага пропитана раствором крахмала, к которому добавлен иодид калия.

Б. Проба на азот.

На фарфоровую пластинку помещают кусочек полимера и наносят каплю раствора дифениламина. Положительная реакция на нитросоединения (нитроцеллюлоза или смешанные эфиры) — появление синего окрашивания.

В. Обнаружение полиэфиров.

Кусочек полимера помещают в пробирку и приливают 1 мл 0,1 н спиртового раствора щелочи, добавляют одну каплю насыщенного спиртового раствора гидроксиламина солянокислого, встряхивают. Содержимое пробирки доводят до кипения, прибавляют одну каплю 1%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Выпавший осадок растворяют в 10%-ной  $\text{HCl}$  (избыток кислоты нежелателен!). Положительная реакция — фиолетовое окрашивание.

Г. Обнаружение фталатов и фталевого ангидрида.

Кусочек полимера смешивают с таким же количеством резорцина, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, нагревают смесь до кипения. Полученный сплав охлаждают, разбавляют водой и выливают в водный раствор щелочи. По желто-зеленой окраске флуоресцина обнаруживают фталат.

Д. Качественная реакция на поливинилацетали.

1—2 капли реактива, состоящего из смеси 50%-ной уксусной кислоты и раствора иода в  $\text{KI}$ , помещают на кусочек полимера и через 0,5 мин отмечают появление окраски от желтой до синей.

Е. Качественная реакция на полиакрилонитрил.

При кипячении в концентрированной щелочи ( $\text{NaOH}$ ) окрашивается в оранжевый или красно-бурый цвет.

*Задание.* Запись данных опыта.

1. Результаты занесите в табл. 7.13.

Таблица 7.13

Результаты качественного анализа полимеров

№	Реагент	Анализируемое вещество	Наличие	Наименование полимера
		галогены		
		азот		
		полиэфиры		
		фталат		
		поливинилацеталь		
		полиакрилонитрил		



2. На основании проведенного исследования укажите наименование полимера. Какие строительные материалы изготавливают на его основе?

### Типовые расчеты

**Пример 1.** Определено, что  $X$  молекул поливинилхлорида  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$  имеют молекулярную массу 56 000 а.е.м, а  $3X$  молекул — 280 000 а.е.м. Какова средняя молярная масса полимера и средняя степень его полимеризации?

*Решение.*

Находим среднюю молярную массу полимера

$$M_{\text{cp}} = \frac{56000 \cdot X + 280000 \cdot 3X}{4X} = 224000 \text{ а.е.м.}$$

Тогда среднее значение степени полимеризации равно:

$$n_{\text{cp}} = \frac{\bar{I}_{\text{cp}}}{\bar{I}_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}} = \frac{224000}{62,5} = 3584.$$

**Пример 2.** По результатам исследований было определено, что  $N$  молекул полиэтилена  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  имеют молекулярную массу 28 000 а.е.м., а  $3N$  молекул—140 000 а.е.м. Какова средняя молекулярная масса полимера?

*Решение.* Находим среднее значение молекулярной массы полимера:

$$M_{\text{cp}} = \frac{28000N + 140000 \cdot 3N}{4N} = \frac{28000 + 420000}{4} = 112000.$$

*Ответ.* Молекулярная масса полимера 112 000 а.е.м.

### Задания для самостоятельной работы

#### Вариант 1

1. Опишите характер влияния величины молекулярной массы и степени полимеризации на физико-химические свойства полимерного вещества.

2. Напишите структурную формулу акриловой (простейшей непредельной одноосновной карбоновой) кислоты и уравнение реакции взаимодействия этой кислоты с метиловым спиртом. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

#### Вариант 2

1. Перечислите основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений.

2. Винилуксусная кислота является мономером при производстве полимера. Составьте схему полимеризации винилацетата. Укажите области применения винилацетата в строительстве

### Вариант 3

1. Дать характеристику линейным, разветвленным, сетчатым полимерам, регулярным и нерегулярным полимерам.
2. Напишите уравнения реакции дегидратации пропилового спирта. Составьте схему полимеризации полученного углеводорода.

### Вариант 4

1. Какие основные физические свойства проявляют полимерные соединения? Амфотерное и кристаллическое состояние полимеров.
2. Рассчитать среднемассовую молярную массу веществ, состоящих: из 100 молекул с молекулярным весом  $10^3$ , 200 молекул с молекулярным весом  $10^4$ ; 200 молекул с молекулярным весом  $10^3$ , 200 молекул с молекулярным весом  $10^5$ .

### Вариант 5

1. Полимер имеет строение ААААББББАААА (А и Б — составные звенья). Как он называется? Каким способом он может быть получен?
2. Полимером какого непереломного углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода. Как называют процесс превращения каучука в резину? Чем по строению и свойствам различаются каучук и резина?

### Вариант 6

1. Каковы отличия полимеризации от поликонденсации.
2. Карбамидные пластики изготавливают поликонденсацией карбамида и формальдегида. Составьте уравнение поликонденсации. Укажите области применения полимера в строительстве

### Вариант 7

1. Какие полимеры называют термопластичными, термореактивными? Укажите три состояния полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое
2. Какие соединения называют аминами? Составьте схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назовите образовавшийся полимер.

### Вариант 8

1. Какие соединения называют элементарноорганическими, кремнийорганическими? Укажите важнейшие свойства кремнийорганических полимеров и области их применения в строительстве
2. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

### Вариант 9

1. Укажите состав и основные свойства полиэтилена и поливинилацетата. Где в строительстве применяют материалы на их основе.
2. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии ее с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образующегося продукта.

### Вариант 10

1. Опишите состав и свойства полистирола. Укажите области применения изделий из полистирола в строительстве

2. Какие углеводороды называют диеновыми (диолефинами или алкадиенами)? Приведите пример. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему полимеризации бутадиена (дивинила).

### Вариант 11

1. Укажите состав, способ получения, свойства и области применения плексигласа.

2. Какие углеводороды называют олефинами (алкенами)? Приведите пример. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему получения полиэтилена.

### Вариант 12

1. Что такое полимерные компаунды? Какие добавки и для чего входят в их состав?

2. Каковы различия в составах предельных и непредельных углеводородов? Составьте схему образования каучука из дивинила и стирола. Что такое вулканизация?

### Вариант 13

1. Какая общая формула выражает состав этиленовых углеводородов (олефинов или алкенов)? Что такое полимеризация, поликонденсация? Чем отличаются друг от друга эти реакции?

2. Какие соединения называют альдегидами? Что такое формалин? Какое свойство альдегидов лежит в основе реакции серебряного зеркала? Составьте схему получения фенолформальдегидной смолы.

### Вариант 14

1. Лакокрасочные покрытия: состав, свойства, области применения.

2. Какая общая формула выражает состав ацетиленовых углеводородов (алкинов)? Как из метана получить ацетилен, затем винилацетилен, а из последнего хлоропрен?

### Вариант 15

1. Какие полимеры называют стереорегулярными? Чем объясняется высокая температура плавления и большая механическая прочность стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными полимерами?

2. Как получают в промышленности стирол? Приведите схему его полимеризации. Изобразите с помощью схем линейную структуру полимеров.

## Тесты

1. Мономером для получения плексигласа (органического стекла) является:

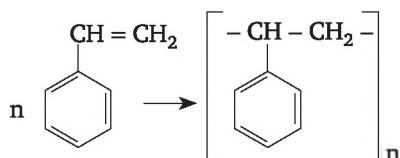
- 1) бутадиен-1,3;
- 2) акрилонитрил;
- 3) метилметакрилат;
- 4) стирол.

2. Преимущественно существование в кристаллическом состоянии характерно для полимеров:

- 1) атактической структуры;
- 2) стереорегулярной структуры;
- 3) нестереорегулярной структуры;
- 4) линейной структуры.

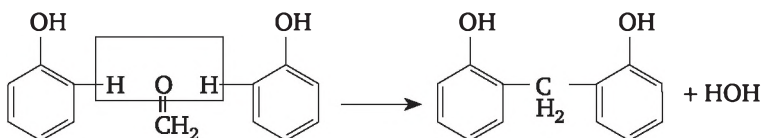
3. Процесс образования полимеров путем последовательного присоединения молекул мономера называется реакцией:
- 1) полиэтерификации;
  - 2) полипептизации;
  - 3) полимеризации;
  - 4) поликонденсации.
4. Реакция синтеза полимеров, протекающая с образованием низкомолекулярных соединений называется:
- 1) полиприсоединение;
  - 2) поликонденсация;
  - 3) сополимеризация;
  - 4) полимеризация.
5. Для повышения эластичности и устранения хрупкости в пластмассы добавляют вещества, которые называются:
- 1) стабилизаторы;
  - 2) пластификаторы;
  - 3) наполнители;
  - 4) связующие.
6. Элементарным звеном полимерного клея ПВА является остаток:
- 1) винилового спирта;
  - 2) винилхлорида;
  - 3) винилацетата;
  - 4) хлорида фениламмония.
7. Высокомолекулярное соединение, изделие из которого при нагревании размягчается, меняет форму, сохраняющуюся после охлаждения, называется:
- 1) блок-сополимером;
  - 2) атактическим;
  - 3) термореактивным полимером;
  - 4) термопластичным полимером.
8. Для алканов возможны реакции:
- 1) замещения;
  - 2) полимеризации;
  - 3) присоединения;
  - 4) изомеризации.
9. С этиленом реагируют:
- 1) бромная вода;
  - 2) водный раствор перманганата калия;
  - 3) вода в присутствии концентрированной серной кислоты;
  - 4) глицин.
10. Этанол образует сложные эфиры при реакции с:
- 1) метанолом;
  - 2) пропановой кислотой;
  - 3) соляной кислотой;
  - 4) азотной кислотой.
11. Укажите соединения, которые могут вступать в реакцию полимеризации:
- 1) винилхлорид;
  - 2) этанол;
  - 3) пропен;
  - 4) этен.

12. Натуральный каучук представляет собой:
  - 1) цис-форму полибутадиена;
  - 2) транс-форму полиизопрена;
  - 3) транс-форму полибутадиена;
  - 4) цис-форму полиизопрена.
13. Процесс вулканизации каучука:
  - 1) присоединение серы;
  - 2) отщепление серы;
  - 3) присоединение углерода;
  - 4) получение транс-изомеров.
14. Ацетилен можно получить:
  - 1) восстановлением этилена водорода;
  - 2) взаимодействием карбида кальция с водой;
  - 3) крекингом метана;
  - 4) гидрированием этилена.
15. Укажите промышленные способы получения этанола:
  - 1) гидратация этилена;
  - 2) гидратация ацетиленов;
  - 3) гидролиз клетчатки и сбраживание полученной глюкозы;
  - 4) взаимодействие хлорэтана с водным раствором гидроксида кальция.
16. Укажите признаки реакции полимеризации:
  - 1) реакция замещения;
  - 2) реакция присоединения;
  - 3) реакция отщепления;
  - 4) образование низкомолекулярного вещества.
17. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в полимеризации:
  - 1)  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ;
  - 2)  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$ ;
  - 3)  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ;
  - 4)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ .
18. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в поликонденсации:
  - 1)  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ;
  - 2)  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$ ;
  - 3)  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ;
  - 4)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ .
19. На схеме представлена реакция:



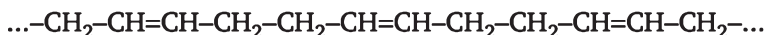
- 1) полимеризации;
- 2) поликонденсации;
- 3) этерификации;
- 4) гидратации.

20. Реакция получения фенолформальдегидной смолы относится к реакциям:



- 1) полимеризации;
- 2) этерификации;
- 3) поликонденсации;
- 4) дегидрирования.

21. Укажите структурное звено макромолекулы:

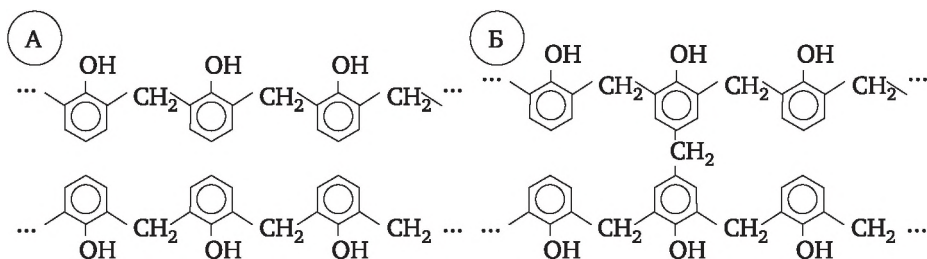


- 1)  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
- 2)  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- 3)  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=-$
- 4)  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

22. Молекулярная масса макромолекулы полипропилена при степени полимеризации  $n = 1000$  равна:

- 1) 140 000;
- 2) 42 000 ;
- 3) 28 000;
- 4) 10 000.

23. Геометрическая форма макромолекул полимеров А и Б:



- а) А — линейная форма; Б — пространственная форма;
- б) А — линейная форма; Б — разветвленная форма;
- в) А — разветвленная форма; Б — пространственная форма;
- г) А — пространственная форма; Б — разветвленная форма.

24. Уксусная кислота реагирует с:

- 1)  $\text{CaCO}_3$ ;
- 2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;
- 3)  $\text{NaCl}$ ;
- 4)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

25. В основе получения сложных эфиров лежит реакция:

- 1) нейтрализации;
- 2) полимеризации;
- 3) этерификации;
- 4) гидрирования.

26. Различить растворы глицерина и этановой кислоты можно с помощью одного реактива:

- 1) бромная вода;
- 2)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
- 3)  $\text{HNO}_3$ ;
- 4)  $\text{NaCl}$ .

27. Различить пробирки с бензольными растворами фенола и этанола можно с помощью:

- 1)  $\text{NaCl}$ ;
- 2)  $\text{KOH}$ ;
- 3)  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 4)  $\text{HCl}$ .



## Глава 8

# МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Методы исследования химического состава различных материалов разрабатывает *аналитическая химия*. Существуют различные виды химического анализа, по целям и задачам выделяют:

- элементный анализ (определение элементов или ионов);
- молекулярный (определение отдельных соединений) анализ и его разновидность, нацеленную на определение атомной пространственной структуры молекул — структурный анализ;
- фазовый анализ, определяющий химический состав и количество различных фаз вещества в гетерогенных смесях или различных форм соединений элементов в минералах, сплавах и т.п.

Химический анализ неизвестного вещества состоит из двух этапов:

- 1) *качественный* анализ — определяют химический состав анализируемого материала и сравнительное соотношение отдельных элементов или соединений в нем (следы, мало, много);
- 2) *количественный* — задачей второго этапа является установление количественных соотношений (мас. %) между элементами или соединениями, входящими в состав анализируемой пробы.

Методы химического анализа — важнейший способ контроля сырья и готовой продукции во всех областях промышленности, сельского хозяйства, строительства и других отраслях, в геологии, науке, атомной физике, производстве различных материалов, объектов окружающей среды и т.д. Этот вид деятельности имеет очень важное значение для общества и государства — соответствие качества продукции нормативам ГОСТ устанавливается в аналитических экспертных лабораториях Роспотребнадзора, Ростехнадзора и др.

Задача аналитического исследования любого объекта — получение достоверных данных по качественному и количественному химическому составу материала. Химический анализ включает четыре этапа:

- 1) пробоотбор;
- 2) пробоподготовка;
- 3) химический анализ;
- 4) обработка данных.

## 8.1. Пробоотбор и подготовка проб к анализу

*Пробоотбор* — это операция отбора достаточного количества части материала (пробы) исследуемого объекта (грунта, партии цемента и т.п.), состав и свойства которой идентичны составу и свойствам объекта как целого.

Отбор проб при анализе материала, представленного в больших количествах (почва, песок, известь и другое), начинают с составления *генеральной* (первичной) *пробы* — генеральная проба, характеризующая данную партию объекта анализа, состоит из необходимого числа точечных (единичных) проб. *Точечная проба* — часть партии (например, цемента), которую отбирают за один прием из разных точек партии или из различных по глубине слоев в определенный момент времени — наиболее трудоемкая часть операции пробоотбора. Точечные пробы объединяют в генеральную пробу, которую затем подвергают разделке — дроблению, перемешиванию, сокращению — до тех пор, пока не будет получена *готовая проба* (средняя, товарная).

*Готовая проба* (сокращенная генеральная проба) поступает в лабораторию для анализа, где из нее путем сокращения получают *лабораторную* (сертификатную) пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний и *контрольную* (арбитражную) пробу, которую хранят на случай проведения повторных испытаний.

Сосуды с пробами пломбируют и хранят в условиях, исключающих воздействие света, влаги, кислорода, диоксида углерода, которые могут вызвать изменения в пробе.

Из лабораторной пробы готовят *аналитическую пробу* в количестве, достаточном для выполнения определений всех контролируемых компонентов анализируемого объекта. Подготовка аналитической пробы твердых веществ включает следующие операции:

- 1) подсушивание в сушильном шкафу при  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 3 ч;
- 2) измельчение до размера частиц, требуемого методикой анализа;
- 3) перемешивание и сокращение пробы до массы, необходимой для анализа данного объекта.

Степень измельчения пробы имеет большое значение для полноты извлечения из нее определяемых компонентов (до  $\approx 0,05 \div 0,08$  мм).

После измельчения лабораторной пробы ее сокращают методом *квadratования до требуемой* аналитической пробы. Информацию о проведении операций пробоотбора заносят в журнал, где указывают дату, место и массу генеральной пробы, вид отбора, число точечных проб, методики пробоподготовки, размер частиц в аналитической пробе, упаковку проб, влажность и другие сведения.

**Пробоподготовка** — одна из наиболее трудоемких, длительных и ответственных стадий всего анализа в целом. При анализе многих материалов, в том числе и строительных, *предварительная химическая подготовка проб* включает такие операции, как разложение пробы,

разделение многокомпонентной смеси, концентрирование микрокомпонентов.

*Разложение* (вскрытие) *пробы* — это процесс растворения или разложения, обеспечивающий переход определяемых компонентов в состояние, необходимое для их количественного определения. Пробы твердого вещества (почва, цемент и др.) разлагают «мокрым» или «сухим» способом.

Для «мокрого» способа разложения проб используют растворы кислот: хлороводородной (соляной)  $\text{HCl}$ , плавиковой  $\text{HF}$ , азотной  $\text{HNO}_3$ , серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , уксусной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , щавелевой  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или смеси кислот. Реже в качестве реагентов используют растворы солей и щелочей.

Выбор реагента (растворителя) для разложения пробы обуславливается:

1) целью анализа — определение матричных элементов (макрокомпонентов) или примесей (микрокомпонентов);

2) способом измерения аналитического сигнала определяемого элемента.

«Мокрое» разложение пробы проводят, как правило, в фарфоровых чашках или в посуде из жаростойкого стекла («пайрекс»). При анализе силикатов фарфоровые чашки заменяют более химически стойкими — платиновыми, выпаривание проводят на песчаных или водяных банях. При определении общего содержания фосфатов, силикатов применяют «сухой» способ разложения пробы. В этом случае анализируемую пробу сплавляют с соответствующими плавнями в муфельных печах. В качестве плавней применяют соединения щелочных металлов: а) *щелочные плавни* — карбонаты, бораты, гидроксиды натрия или калия; б) *кислотные плавни* — пиросульфаты, гидросульфаты, гидрофториды натрия, калия. Разложение «сухим» способом ведут в тиглях: фарфоровых, платиновых, серебряных, из стеклоуглерода. Вопрос о выборе тигля является очень важным, так как при неправильном выборе возможен процесс разрушения тигля, взаимодействие его с плавнями, загрязнение пробы элементами, входящими в состав тигля. В отдельных случаях сплавление заменяют более простым и быстрым *спеканием* со щелочными смесями (плавнями).

Из современных способов разложения проб в анализе нашли применение:

1) *автоклавная пробоподготовка* — протекает в герметично замкнутых химических реакторах, при повышенных давлениях и температурах (150—200°C);

2) использование *микроволновых полей*, осуществляемое в специальных устройствах (микроволновые печи или печи ВЧ);

3) *фотолиз* — окисление органических веществ под действием мощного УФ-облучения ртутных и ксеноновых ламп;

4) *плазменная деструкция* — разложение в низкотемпературной кислородной плазме (100°C) высокочастотного разряда в течение 3—10 мин;

5) *озоление* под действием лазерного излучения.

## 8.2. Методы химического анализа

### 8.2.1. Классификация методов анализа

Нормативные документы и ГОСТы в строительной отрасли распространяются на цементы, клинкер, сырьевые смеси, минеральные добавки и сырье, применяемые в цементном производстве. Стандарт устанавливает нормы точности выполнения анализов химического состава, а также *методы определения массовой доли (%)* влаги, потерь при прокаливании, нерастворимого остатка, оксидов кремния, кальция (в том числе свободного), магния, железа, алюминия, титана, серы, калия, натрия, марганца, хрома, фосфора, бария, хлорид- и фторид-ионов. При исследовании строительных материалов применяют практически все существующие на сегодняшний день методы химического анализа. Все методы анализа основаны на получении и измерении *аналитического сигнала*, который проявляется в результате какого-либо воздействия на анализируемую пробу в ходе исследования и является специфичным — относится к определенным атомам, молекулам, ионам. По типу аналитического сигнала методы подразделяют на три группы (табл. 8.1).

Таблица 8.1

**Основные методы химического анализа строительных материалов**

Регистрируемый аналитический сигнал			Название метода
Физическая величина	Символ	Единица измерения	
Масса	$m$	кг, г	Гравиметрия
Объем	$V$	м <sup>3</sup> (л, мл)	Титриметрия
Электродный потенциал	$\phi$	В	Потенциометрия
Удельная электрическая проводимость раствора	$\kappa$	См·м <sup>-1</sup>	Кондуктометрия
Поглощение в видимой и УФ-области спектра	$T$ — пропускание; $D$ (или $A$ ) — оптическая плотность	%	Молекулярно-абсорбционная спектрометрия,
Рассеяние света	$T$ — пропускание; $D$	%	Турбидиметрия
Поглощение инфракрасных лучей	$T$ — пропускание; $\nu$ — частота измерения	% См <sup>-1</sup>	Инфракрасная спектрометрия (ИКС)
Электромагнитное излучение в УФ и видимой областях спектра	$I$	мкА	Атомно-эмиссионная спектрометрия
Рентгеновское излучение	$I_p$	мкА	Рентгено-эмиссионный

1. *Химические* — основаны на использовании различных типов химических реакций, к ним относятся *гравиметрический* и *титриметрический* методы. Основоположником гравиметрии считают английского ученого Р. Бойля (1627—1691), применившего операции взвешивания при исследовании процесса обжига металлов. *Гравиметрический анализ* основан на точном взвешивании продукта химической реакции, в результате которой определяемый компонент выделен из анализируемого материала в виде осадка или газообразного вещества. Этот классический метод анализа относится к наиболее точным — относительная погрешность составляет 0,1—0,2%. Он широко применяется при исследовании строительных материалов.

*Титриметрический* (объемный) *метод анализа* основан на точном измерении объемов реагирующих веществ. Основоположником титриметрии считают французского ученого Ж. Гей-Люссака (1778—1850 гг.), он ввел термин «титрование» — процесс контролируемого приливания одного реагента к раствору анализируемого вещества. Относительная погрешность *титриметрии* составляет 0,1—0,2%. Этот метод чаще всего используют для автоматического контроля производства различных веществ и при исследовании качества продукции, в том числе и строительных материалов. Например, определение кальция и магния в воде и вытяжках из различных материалов, в том числе цемента, проводят методом комплексонометрического титрования.

2. *Физические методы* анализа основаны на регистрации физической величины (излучение), характеризующей определяемое вещество. В этих методах химическая форма вещества не имеет значения — аналитический сигнал обусловлен участием электронов элемента или ядер атомов. К физическим методам относят: атомно-эмиссионный, рентгеноспектральный, радио-активационный, масс-спектрометрический и др. Содержание калия, натрия, кальция — элементный состав строительных материалов — определяют методом *атомно-эмиссионного спектрального анализа*. Полимерные материалы, красители и другие материалы на основе органических веществ анализируют методом *инфракрасной спектроскопии*.

3. *Физико-химические методы* (ФХМА) основаны на наблюдении изменений физических свойств анализируемой системы, происходящих в результате химических реакций. В практике аналитического контроля строительных материалов наибольшее распространение получили следующие: фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия и электрохимические методы.

Четких границ между химическими, физико-химическими и физическими методами нет. Физико-химические и физические методы анализа иногда объединяют в одну группу — *инструментальные*, имея в виду способ наблюдения и регистрации аналитического сигнала измерительными устройствами (инструментами). Основными требованиями, предъявляемыми к методам анализа, являются точность и хорошая воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения опреде-



ляемых компонентов, избирательность, простота, экспрессность и возможность автоматизации анализа.

С позиций метрологии (науки об измерениях) в химическом анализе измеряемой величиной является количество одного или нескольких видов химических частиц (атомов, ионов, молекул) исследуемого образца. Метрология составляет важнейший раздел аналитической химии, а метрологический контроль и обработка результатов анализа являются необходимым этапом при решении любой задачи количественного анализа. К метрологическим показателям относятся: количество вещества, масса, концентрация, степень чистоты вещества, метрологические характеристики методов анализа, способы обработки результатов анализ.

### 8.2.2. Титриметрический анализ

---

**Титриметрический анализ** — совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении объемов реагирующих веществ. Титриметрический анализ — это анализ, основанный на титровании.

---

*Титрование* — процесс постепенного порционного прибавления раствора реагента (титранта) к исследуемому раствору.

*Титрантами* или *рабочими титрованными растворами* называют растворы с точно известной концентрацией реагента, взаимодействующего с исследуемым веществом.

При титровании необходимо установить количество реагента, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е. *точно отвечающее стехиометрии реакции*. Поэтому в ходе титрования важно точно установить момент окончания реакции, или, как говорят, *определить точку эквивалентности*.

*Точка эквивалентности* (ТЭ) — момент титрования, когда прибавляемое растворенное вещество полностью прореагировало с растворенным веществом, находящимся в анализируемом (титруемом) растворе, это *теоретическая конечная точка титрования*. Точку эквивалентности определяют химическими (ТЭ фиксируется с помощью индикаторов) и физико-химическими методами (ТЭ регистрируется по резкому изменению различных физических параметров: электропроводности, электродного потенциала и других). В данном параграфе рассматриваются методы титриметрии, в которых используют индикаторы.

*Индикаторы* — вещества, изменяющие окраску в точке эквивалентности или вблизи ее.

*Конечная точка титрования* (КТТ) — момент титрования, в который происходит резкое изменение окраски индикатора, т.е. момент окончания титрования. Конечная точка титрования соответствует ТЭ. Следовательно, индикатор должен подбираться с таким расчетом, чтобы изменение окраски происходило как можно ближе к ТЭ. Поэтому для

точного измерения объемов реагирующих веществ используют измерительную посуду специального назначения (бюретки, мерные пипетки, мерные колбы и др.). Прибор для титрования был показан на рис. 5.1.

*Бюретка* — градуированная стеклянная трубка, из которой ведут титрование. *Мерные пипетки* предназначены для взятия строго определенного объема анализируемого раствора. *Аликвота* ( $V_X$ ) — точно известный объем анализируемого раствора, взятый для анализа (часть исследуемого раствора). В основе расчетов концентрации анализируемого вещества лежит основное уравнение титриметрии (выражение закона эквивалентов в титриметрии):

$$C_{\text{ЭК}}(T) \cdot V(T) = C_{\text{ЭК}}(X) \cdot V(X), \quad (8.1)$$

где  $C_{\text{ЭК}}(T)$  — молярная концентрация эквивалентов титранта, моль/л;  $V(T)$  — объем титранта, израсходованный на титрование, мл;  $C_{\text{ЭК}}(X)$  — молярная концентрация эквивалентов анализируемого вещества в растворе, моль/л;  $V(X)$  — объем анализируемого раствора, взятый для титрования, мл.

Из уравнения (8.1) следует:

$$C_{\text{ЭК}}(X) = \frac{C_{\text{ЭК}}(T) \cdot V(T)}{V(X)}. \quad (8.2)$$

---

Молярная концентрация эквивалентов анализируемого вещества равна отношению произведения молярной концентрации эквивалентов титранта на объем титранта, израсходованного на титрование, к объему анализируемого раствора.

---

Каким бы методом ни производилось титриметрическое определение, всегда при этом необходимы: 1) титрованный раствор; 2) подходящий индикатор; 3) измерительная посуда для точного измерения объемов реагирующих веществ.

Стандарт анализа строительных материалов устанавливает титриметрический метод — *объемный комплексонометрический метод* — для определения многих элементов, в т.ч. для алюминия (ГОСТ 5382—91, 2002 г.). Метод основан на образовании комплексного соединения трилона Б (комплексон III, ЭДТА) с ионами алюминия при pH раствора 2—3 с последующим обратным титрованием избытка трилона Б, заведомо вводимого после определения оксида железа раствором хлорида железа при pH 4,8—5,0.

### 8.2.3. Атомно-эмиссионный спектральный анализ в исследовании строительных материалов

Атомы под действием световой энергии или при столкновении с другими частицами излучают определенную совокупность длин волн электромагнитного излучения. Например, длина волн ( $\lambda$ , нм) види-



мой части спектра: фиолетовый (400—450), синий (450—480), голубой (480—520), зеленый (520—570), желтый (570—600), оранжевый (600—670), красный (670—750). В состоянии покоя атом находится в основном состоянии ( $E_0$ ), имея минимальный запас энергии. Вспомогательную электронную формулу внешнего слоя атома натрия:  ${}^{23}_{11}\text{Na} \dots 3s^1$  — это основное состояние. При поглощении энергии извне атом возбуждается — электрон наружного слоя  $3s^1$  переходит на атомные орбитали с большим запасом энергии:  $3s \rightarrow 3p$  ( $E_1$ );  $3p \rightarrow 3d$  ( $E_2$ ) и т.д. — это *возбужденное* состояние длится мгновения ( $\approx 10^{-8}$  с), после чего электрон возвращается в менее возбужденное или основное состояние, излучая кванты электромагнитного излучения (фотоны).

Один атом за один акт поглощает или испускает только один фотон с определенной энергией (частотой). Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных поглощать или испускать фотоны разных частот. *Совокупность всех фотонов одной и той же частоты составляет спектральную линию.*

Спектральную линию, возникающую при поглощении, называют *абсорбционной*, при испускании — *эмиссионной*. Совокупность всех абсорбционных или эмиссионных линий называется спектром вещества: *абсорбционным* (спектр поглощения) или *эмиссионным* (спектр испускания). Наиболее интенсивная (резонансная) спектральная линия элемента называется *аналитической* — для натрия она равна 589 нм. Ее используют в атомно-эмиссионном анализе для качественного и количественного определения элемента. В зависимости от диапазона электромагнитного излучения атомов различают несколько методов спектрального анализа. В табл. 8.2 представлены методы атомной спектроскопии, применяемые для элементного анализа строительных материалов.

*Рентгено-флуоресцентный анализ* обеспечивает определение содержания элементов от натрия до плутония.

Образцы не требуют специальной пробоподготовки. Широкое применение в анализе грунтов и строительных смесей находят спектрометры серии «Спектроскан МАКС».

Таблица 8.2

Основные методы атомной спектроскопии в анализе строительных материалов

Метод	Процесс	Способ	
		Возбуждение	Атомизация
Оптическая атомно-эмиссионная спектроскопия	эмиссия фотонов	высокотемпературный	высокотемпературный
Рентгено-эмиссионный анализ (РЭА)	эмиссия фотонов	поток электронов	не требуется
Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА)	эмиссия фотонов	электромагнитное излучение (рентген)	не требуется

*Рентгеновские методы* основаны на энергетических переходах внутренних электронов атомов, они не требуют атомизации вещества и позволяют исследовать твердые пробы без предварительной подготовки. Разновидности рентгеновских методов — ОЭС-спектроскопия (оже-электронная), рентгеновский электронно-зондовый анализ — используют, в основном, для исследования строения веществ.

**Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) в видимой и ультрафиолетовой области спектра (оптическая спектрометрия).** Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. Первой стадией АЭС является *атомизация* пробы — перевод определяемого вещества в атомарное состояние ( $KCl \rightarrow K + Cl$ ), одновременно атомы переходят в возбужденное состояние. Блок прибора, где происходит атомизация пробы и возбуждение атомов при высокой температуре, называется *атомизатором*. От температуры атомизации в решающей мере зависит физико-химическое состояние анализируемого вещества, величина аналитического сигнала и метрологические характеристики методики. Атомизаторы, используемые в АЭС, значительно различаются по создаваемой температуре и аналитическим возможностям (табл. 8.3). При этом интенсивность излучения  $I$  прямо пропорциональна числу возбужденных частиц. Поэтому теоретически между интенсивностью излучения  $I$  и концентрацией  $c$  определяемого элемента может существовать прямо пропорциональная зависимость:

$$I = \alpha \cdot c, \quad (8.3)$$

где  $\alpha$  — эмпирический коэффициент, зависящий от условий атомизации, возбуждения.

Интенсивность эмиссионной спектральной линии — это аналитический сигнал для определения концентрации элемента в анализируемой пробе.

В реальных условиях атомно-эмиссионного анализа линейная зависимость между интенсивностью излучения  $I$  и концентрацией  $c$  часто нарушается из-за разнообразных побочных эффектов как оптической, так и физико-химической природы.

АЭС с атомизацией исследуемого вещества в пламени называют методом *эмиссионной пламенной фотометрии*.

Конструктивно пламенный атомизатор для АЭС представляет собой горелку. Анализируемую пробу в виде раствора подают в пламя, распыляя с помощью форсунки. Пламя — самый низкотемпературный источник атомизации и возбуждения, используемый в АЭС. *Пламенно-фотометрический метод* применяют для определения натрия и калия в цементах и других строительных материалах. Метод основан на фотометрическом измерении интенсивности излучения резонансных линий элементов, образующихся в пламени смеси газ-воздух при введении в него анализируемых растворов.

Таблица 8.3

**Источники возбуждения и атомизации в АЭС**

Тип источника	Температура, °С	Фазовое состояние пробы	Предел обнаружения, $c_{\min}$ , % мас.	Воспроизводимость, $s_r$
Пламя	1500—3000	раствор	$10^{-7}$ — $10^{-2}$	0,01—0,05
Электрическая дуга	3000—7000	твердая	$10^{-4}$ — $10^{-2}$	0,1—0,2
Электрическая искра	10 000—12 000	твердая	$10^{-3}$ — $10^{-1}$	0,05—0,10
Индуктивно-связанная плазма (ИСП)	6000—10 000	раствор	$10^{-8}$ — $10^{-2}$	0,01—0,05

**Электрическая дуга.** Дуговой атомизатор представляет собой пару электродов (чаще всего угольных), между которыми пропускают электрический разряд. Нижний электрод имеет углубление, в которое помещают пробу. Дуговой разряд наиболее удобен для анализа твердых проб. Для анализа растворов пробу, как правило, предварительно выпаривают вместе с инертным порошкообразным материалом, а затем помещают в углубление электрода. Если анализируемой пробой является металлический сплав, то он непосредственно служит нижним электродом.

В атомизаторе с пробой последовательно протекают процессы: 1) испарение; 2) атомизация — образование свободных атомов; 3) возбуждение атомов; 4) ионизация части атомов — этот процесс снижает точность определения, так как ионы также могут возбуждаться (стадия 5) или ионизироваться далее (стадия 6).

Таким образом, анализируемое вещество в атомизаторе находится в разных состояниях, из которых *аналитический сигнал формируют лишь возбужденные одноатомные частицы*. Любой фактор, снижающий их концентрацию, приводит к уменьшению аналитического сигнала. Температура непосредственно влияет на величину аналитического сигнала в АЭС, поскольку от температуры зависит доля возбужденных частиц, полнота атомизации пробы и степень ионизации определяемого элемента. Степень атомизации вещества в пламени зависит от конструкции атомизатора (в первую очередь — распыляющей форсунки) и режима его работы, но, как правило, никогда не превышает нескольких процентов от общего содержания определяемого компонента.

С метрологической точки зрения физико-химические помехи не вносят собственного вклада в величину аналитического сигнала, однако чаще всего уменьшают ее, оказывая влияние на величину коэффициента чувствительности  $\alpha$  (8.1). Эффективным приемом подавления таких помех служит метод добавок.

**Метрологические характеристики атомно-эмиссионного метода.** Чувствительность — пределы обнаружения в АЭС зависят

от способа атомизации, природы определяемого элемента и могут изменяться в широких пределах. Для щелочных и большинства щелочноземельных металлов лучшим источником атомизации является пламя ( $c_{\min} \leq 10^{-7}$  мас. %); у большинства других элементов наивысшая чувствительность (до  $10^{-8}$  мас. %) достигается при использовании ИСП; дуга и искра — менее чувствительны ( $c_{\min} \leq 10^{-5}$  мас. %).

*Диапазон определяемых концентраций элемента* в АЭС лимитируется, главным образом, явлением самопоглощения и связанным с ним нарушением линейности градуировочной характеристики. В зависимости от содержания элемента для его определения можно использовать аналитические линии разной интенсивности.

*Воспроизводимость* ( $s_r$ ) зависит от источника атомизации: пламя, ИСП — величина стандартного относительного отклонения  $s_r$  составляют 0,01—0,05 (1—5%); искровой и дуговой разряды — 0,05—0,1 и 0,1—0,2 соответственно, т.е. примерно в 2 раза хуже.

Для улучшения воспроизводимости в АЭС широко применяют *метод внутреннего стандарта* — это компонент, содержание которого во всех образцах, применяемых для градуировки, а также в анализируемом образце, одинаково. Например, при анализе сталей внутренний стандарт — железо.

**Качественный анализ.** Атомно-эмиссионный метод позволяет одновременно регистрировать множество линий испускания — АЭС является *многоэлементным методом* анализа. Наиболее подходящим источником атомизации является дуговой разряд — он дает спектры, которые существенно беднее линиями, что облегчает идентификацию. В качественном анализе для регистрации спектров используют фотографический способ (прибор — спектрограф) и фотоэлектрический (прибор — спектрометр).

По навеске в несколько миллиграммов можно одновременно фотографическим способом идентифицировать сразу все элементы — достаточно с полной достоверностью установить наличие одной-двух *аналитических линий* в спектре. Например, последней линией в спектре натрия является линия с длиной волны 589,0 нм, она исчезает при концентрации натрия меньше показателя  $10^{-5}\%$ .

**Количественный анализ.** При количественном АЭС-анализе можно использовать все основные способы градуировки — внешних стандартов, внутреннего стандарта и метод добавок. Целесообразность применения каждого способа зависит не только от природы анализируемого объекта, но и от характера возможных помех. Так, метод добавок позволяет эффективно устранить погрешности, вызываемые физико-химическими помехами, однако против наложения спектральных линий он бессилен. Метод добавок легко реализуем технически только при анализе растворов (с возбуждением в пламени и ИСП). В любом случае при построении градуировочного графика следует использовать образцы, максимально близкие анализируемому как по валовому химическому составу, так и по физико-химическому состоянию.

Основные способы регистрации спектров в АЭС — *фотоэлектрический и фотохимический (фотографический)*. Для массовых полуколичественных анализов используют приборы с визуальной регистрацией спектров (стилоскопы). Детекторами для фотоэлектрической регистрации служат фотоэлектрические преобразователи — устройства, преобразующие световой поток в электрический сигнал (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фотодиоды). При этом величина электрического сигнала пропорциональна интенсивности светового потока, попадающего в детектор.

Количественный эмиссионный анализ основан на зависимости, существующей между интенсивностью спектральных линий определяемого элемента и его концентрацией (8.1). Аналитические определения в АЭС проводят различными методами: сравнения, градуировочного графика, добавок.

Наиболее часто используют в практике метод **градуировочного графика**. График строят в координатах: сила тока  $I$ , мкА —  $f(c)$ . Иногда вместо силы тока по оси ординат откладывают условные единицы, определяемые калировкой шкалы приборов. *Недостаток* метода: градуировочный график может быть искажен при очень низких (происходит ионизация атомов) и при высоких концентрациях (имеет место самопоглощение излучения невозбужденными атомами).

Метод **добавок**. Готовят три раствора:

- 1 — исследуемый раствор с концентрацией  $c_x$ ;
- 2 — исследуемый раствор, к которому добавлено известное количество стандартного раствора определяемого элемента,  $(c_x + c_1) - c_1$ ;
- 3 — исследуемый раствор с добавкой стандартного раствора, примерно в два раза большей, чем во втором,  $(c_x + c_2) - c_2$ .

Измеряют интенсивность фототока растворов ( $I_x, I_1, I_2$ ) и строят график зависимости интенсивности  $I$  ( $c$  поправкой на фон) от концентрации  $c$ . Концентрацию определяемого элемента в исследуемом растворе находят по отрезку градуировочного графика, отсекаемому на отрицательной шкале абсцисс (рис. 8.2).

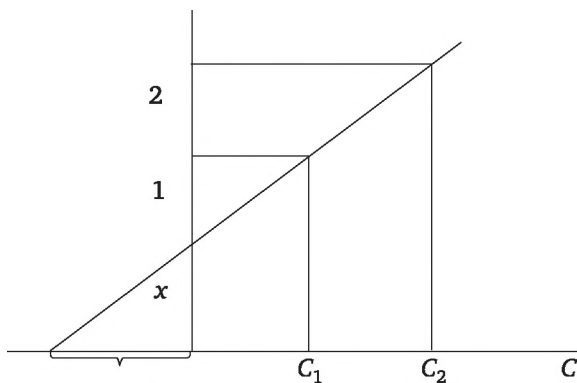


Рис. 8.2. Градуировочный график в методе добавок эмиссионной спектрометрии



**Рентгеновская спектрометрия.** Рентгеновское излучение — электромагнитные колебания длины волн ( $10^{-7}$ — $10^{-14}$  м) сравнимы с линейными размерами атомов — открыл в 1895 г. В. К. Рентген (1845—1923). Известны два типа рентгеновских излучений:

1) *тормозное* — возникает под действием потока быстролетающих электронов в вакууме;

2) *характеристическое* — образуется в результате перехода электрона с удаленной от ядра атома орбитали на вакантное место более близкой к ядру орбитали. Электрон с внутренних орбиталей атома может быть выбит под действием рентгеновского первичного излучения.

Частота спектральных рентгеновских линий характеристического излучения зависит от заряда ядра атома (порядкового номера элемента). Эта зависимость выявлена в 1913 г. английским физиком Г. Мозли: *квадратный корень из частот  $\nu$  ( $\nu = 1 / \lambda$ ), соответствующих характеристических линий рентгеновского излучения, является линейной функцией порядкового номера элемента.*

Характеристические рентгеновские спектры относительно просты и образованы переходами электронов между энергетическими уровнями *K*, *L*, *M* и *N* электронной оболочки атома. Переход электрона с одного уровня на другой сопровождается изменением главного квантового числа *n*: *n* = 1 (уровень *K*), *n* = 2 (*L*), *n* = 3 (*M*). При переходе электрона с уровня *L* на уровень *K*  $\Delta n = 1$ , с уровня *M* на *K*  $\Delta n = 2$ . Все характеристические линии рентгеновского спектра, образующиеся при переходе электронов на вакантные места *K*-уровня, обозначают как *K-линии*. В зависимости от разности главных квантовых чисел указывают соответствующий индекс:  $\alpha$  при  $\Delta n = 1$ ,  $\beta$  при  $\Delta n = 2$  и т.д. Чем выше расположены электроны, тем меньше вероятность перехода. Наиболее интенсивной является линия  $K_{\alpha}$ .

*L-линии* образуются при переходе электронов на второй уровень с уровней *M* или *N*. Спектр *L*-линий более сложен, чем спектр *K*-линий, так как на втором уровне может быть максимум 8 электронов. *L-линии* используют для определения элементов с порядковыми номерами (*Z*) больше 45. Наиболее удобной аналитической линией является линия  $L_{\alpha}$  (электрон переходит с уровня *M* на уровень *L*).

**Номенклатура рентгеновских линий.** Для обозначения рентгеновских линий используют сочетание символов.

1. Символ элемента (Co — кобальт, Mg — магний).

2. Индекс главного квантового числа *n* электронного уровня, ионизированного при возбуждении атома, и на который произойдет переход электрона с более высокого уровня (*K*: *n* = 1; *L*: *n* = 2).

3. Величина изменения главного квантового числа при переходе электрона:  $\Delta n = 1$  ( $\alpha$ );  $\Delta n = 2$  ( $\beta$ );  $\Delta n = 3$  ( $\gamma$ ).

Например:  $NiK_{\alpha}$  — рентгеновский спектр никеля; серия  $K_{\alpha}$  — переход электрона со 2-го энергетического уровня на 1-й;  $MnK_{\beta}$  — рентге-

новый спектр марганца; серия  $K_{\beta}$  — переход электрона с 3-го энергетического уровня на 1-й.

Источники ионизации атома в рентгеновской спектроскопии: 1) внешнее рентгеновское излучение —  $h\nu_{\text{перв}}$ ; 2) пучок высокоэнергетических электронов —  $\bar{e}_{\text{перв}}$ . Процессы ионизации и возникновения рентгеновских спектров взаимосвязаны (рис. 8.3).

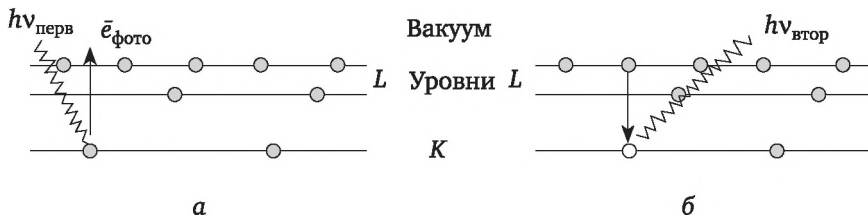


Рис. 8.3. Схемы:

а — процессов ионизации; б — возникновения рентгеновского спектра

В аналитической химии используется область мягкого ( $\lambda$  от 1 до 10 ангстрем) и сверхмягкого ( $\lambda > 10$  ангстрем) рентгеновского излучения. Наибольшее распространение получили рентгеноэмиссионный (РЭА) и рентгено-флуоресцентный методы. РЭА основан на идентификации рентгеновских спектров излучения элементов. Этим методом возможно качественное одновременное обнаружение многих элементов в твердом образце,  $c_{\text{min}}$  — 0,001% масс. Количественный многоэлементный анализ проводят методом градуировочного графика, график строят в координатах:  $I = f(\lambda)$  или  $I = f(E)$ , кэВ. Стандартное относительное отклонение в РЭА составляет 15 — 20%, диапазон определяемых содержаний от 0,01 до 100 мас. %/

Эмиссионный рентгеновский спектрометр включает узлы: источник возбуждения; входная щель (коллиматор); устройство крепления и ввода образца; выходная щель; система анализа и детектирования рентгеновской эмиссии. В зависимости от принципа работы анализатора и детектора различают спектрометры:

1) с волновой дисперсией (СВД) — для диспергирования рентгеновских лучей используют кристалл-анализатор, для детектирования — пропорциональный (ПД) или сцинтилляционный (СД) детектор;

2) с энергетической дисперсией (СЭД) — функции анализатора и детектора совмещает охлаждаемый полупроводниковый детектор (ППД) на основе кристаллов Si и Ge.

Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения состава и содержания глинистых минералов и других силикатов. В основе метода лежит явление дифракции (отражения) рентгеновских лучей при прохождении их через изучаемый объект. Минералы крупных фракций почв, пыли, цементов в значительной мере представлены алюмосиликатами, основу их кристаллической решетки составляют кремнекислородные тетраэдры  $\text{SiO}_4^{4-}$ . В кристаллических решетках



атомы, молекулы и ионы располагаются упорядоченно. Рентгеновский луч отражается от всех параллельно расположенных атомных плоскостей, образуя параллельный поток лучей, интенсивность которого обусловлена свойствами самого луча и кристалла.

На записанной *дифрактограмме* находят максимумы отражений и вычисляют межплоскостные расстояния для каждого из максимумов. Для расшифровки рентгенограмм используют специальные таблицы.

#### 8.2.4. Молекулярно-абсорбционная спектрометрия в анализе стройматериалов

**Молекулярно-абсорбционный** спектральный анализ основан на способности веществ селективно поглощать электромагнитную энергию в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях спектра. В состоянии покоя энергия молекулы  $E_{\text{мол}}$  складывается из электронной  $E_{\text{эл}}$ , колебательной  $E_{\text{кол}}$  и вращательной  $E_{\text{вр}}$  энергий:

$$E_{\text{мол}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$$

При прохождении излучения определенной длины волны через вещество возможны варианты:

- 1) излучение не поглощается — энергия молекулы не изменяется;
- 2) излучение поглощается — запас энергии молекулы возрастает на величину  $\Delta E = h \nu$  (квант энергии).

В зависимости от области длин волн поглощаемого излучения возникают различные виды спектров:

- 1) длины волн поглощаемого излучения лежат в ультрафиолете (200—400 нм) и видимой области (400—780 нм) — изменяется энергия движения электронов  $E_{\text{эл}}$ , возникает **электронный** спектр;

- 2) поглощение происходит в ближней инфракрасной области,  $\lambda \approx 2500\text{—}20000$  нм (2,5—20 мкм) — образуется **колебательно-вращательный** спектр;

- 3) поглощаются лучи из глубокой ИК области ( $\lambda = 50\text{—}100$  мкм) — возникает **вращательный** спектр поглощения.

В зависимости от типа поглощаемого излучения различают два вида молекулярно-абсорбционной спектрометрии:

- 1) **оптическая** — поглощение в видимой и УФ-областях, регистрируется электронный спектр;

- 2) **инфракрасная** — поглощение наблюдается в ИК-области, измеряется интенсивность колебательно-вращательного спектра или вращательного.

Область спектра, в которой наблюдается поглощение, называется **полосой поглощения**.

Оптическая спектрометрия включает 2 метода:

- 1) **фотозлектроколориметрия** — основана на измерении интенсивности светопоглощения окрашенных растворов в видимой области спектра;

2) **спектрофотометрия** — основана на измерении интенсивности поглощения монохроматического излучения в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра.

Поглощение веществами падающего света подчиняется законам светопоглощения, основоположником которых является французский ученый Бугер (1729 г.).

---

При прохождении потока света через раствор интенсивность падает и тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества:

---

$$I_0 = I + I_{\text{п}} + I_{\text{от}} \quad (8.4)$$

где  $I_0$  — интенсивность исходного потока излучения;  $I$  — интенсивность прошедшего через раствор света;  $I_{\text{п}}$  — интенсивность поглощенной части света;  $I_{\text{от}}$  — интенсивность отраженной части света.

Именно Бугером было введено понятие «пропускание» света: отношение интенсивности прошедшего света  $I$  к интенсивности исходного светового потока  $I_0$  называется **пропусканием**  $T$ :

$$T = I / I_0 \cdot 100\%. \quad (8.5)$$

Немецкие исследователи И. Г. Ламберт (1760 г.) и А. Бера (1854 г.) внесли свой вклад в развитие положений о светопоглощении. В аналитической химии применяется объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера, **основной закон светопоглощения**.

---

Растворы одного и того же вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также прочих равных условиях поглощают одну и ту же часть падающего света.

---

Математическое выражение закона Бугера — Ламберта — Бера имеет вид

$$D = \epsilon_{\lambda} c l, \quad (8.6)$$

где  $D$  — внутренняя оптическая плотность<sup>1</sup>;  $\epsilon_{\lambda}$  — молярный показатель поглощения, л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>;  $c$  — молярная концентрация, моль/л;  $l$  — толщина слоя раствора, см.

Внутренняя оптическая плотность  $D$  находится в прямой зависимости от концентрации поглощающего вещества, а с внутренними пропусканием  $T$  связана соотношением  $D = \lg(1/T)$ . Графически закон выражается прямой линией, проходящей через начало координат,  $D = f(c)$  (рис. 8.4):

---

<sup>1</sup> Оптическую плотность иногда также обозначают символом  $A$  (абсорбция).

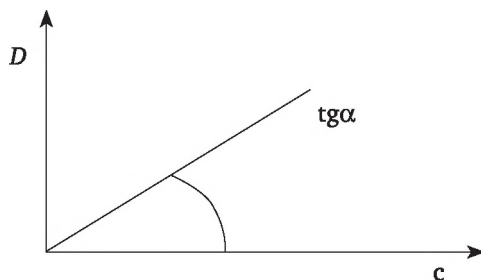


Рис. 8.4. Графическое выражение закона Бугера — Ламберта — Бера

Тангенс угла прямой, выражающей зависимость  $D$  от  $c$ , равен величине молярного показателя поглощения ( $\text{tg}\alpha = \epsilon$ ) при толщине слоя раствора 1 см — с увеличением угла наклона прямой чувствительность метода возрастает.

---

Физический смысл величины **молярного показателя**: молярный показатель поглощения представляет собой оптическую плотность вещества с концентрацией 1 моль/л при толщине слоя 1 см.

---

Молярный показатель поглощения  $\epsilon$  зависит от природы вещества и длины волны излучения. Значения молярных показателей поглощения различных соединений меняются от долей единицы до 100 000, при высоких значениях  $\epsilon$  анализируют разбавленные растворы.

---

**Закон аддитивности светопоглощения**: оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них:

---

$$D = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \dots + \epsilon_m c_m l, \quad (8.7)$$

где  $\epsilon_1$ ,  $c_1$  — молярный показатель поглощения и концентрация первого вещества;  $\epsilon_2$ ,  $c_2$  — молярный показатель и концентрация второго вещества;  $l$  — постоянная длина кюветы (толщина слоя раствора).

Это выражение справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера — Ламберта — Бера и отсутствия химических взаимодействий между ними.

В оптической спектроскопии измерение оптической плотности растворов осуществляют с помощью спектрофотометров (СФ) и фотоэлектроколориметров (КФК).

## Лабораторная работа

В ходе выполнения лабораторных работ студент самостоятельно проводит анализ различных строительных смесей и материалов, на основании чего делает выводы о пригодности их в производстве.

## Опыт № 1. Рентгеноспектральный метод определения элементов в строительных смесях\*

Рентгеноспектральный метод является экспресс-методом, основанным на возбуждении атомов элементов и измерении интенсивности их характеристических линий флуоресцентного излучения.

*Реактивы и оборудование.* Весы аналитические; печь муфельная; шкаф сушильный; спектрометр рентгеновский многоканальный дифракционный дискретного действия с одновременной регистрацией излучения не менее шести элементов; подложка графитовая дискообразная диаметром 30 мм из электродного графита марок ГМЗ, ГЭ; пресс-форма и пресс, обеспечивающий давление 150 кг/см<sup>3</sup>; Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>; крахмал; различные виды цемента.

*Ход работы.* 1. *Приготовление стандартных образцов.* Для каждой разновидности анализируемых материалов готовят серию порошкообразных образцов с различающимся химическим составом в диапазоне производственных колебаний массовой доли определяемых элементов.

2. *Изготовление образцов-излучателей, изготовленных методом прессования.* Образцы предварительно высушивают до постоянной массы при температуре 105—110°С. Затем в пресс-форму насыпают навеску образца массой 1—1,5 г и сверху 1,5—2 г борной кислоты (подложки), налагают пуансон и помещают всю пресс-форму в пресс, создавая усилие не менее 150 кг/см<sup>3</sup>. После снятия нагрузки таблетку аккуратно вынимают из кольца-вкладыша. При невозможности извлечения таблетки без повреждений (слабопластичные материалы) образец предварительно смешивают с борной кислотой или крахмалом в соотношении 1 : 1 и помещают в пресс-форму (без подложки). При этом общая масса навески образца-излучателя для изготовления таблетки должна быть 3—4 г.

3. *Построение градуировочного графика.* Из приготовленных образцов-излучателей серии образцов выбирают один в качестве образца-репера, в котором массовые доли элементов находятся в середине анализируемого диапазона. Оставшиеся таблетки образцов-излучателей помещают поочередно в держатель спектрометра и измеряют интенсивность излучения определяемых элементов в импульсах за 100 с, которое регистрируется пересчетным устройством.

---

Порядок и режим работы спектрометра — согласно технической документации на него.

---

После измерения интенсивности от трех таблеток каждого образца ставят образец-репер. Таким образом, чередуя таблетки образцов-излучателей каждого образца и репер, проводят измерение всей серии.

Используя среднее арифметическое значение трех параллельных измерений интенсивности излучения образцов-излучателей  $I_{\text{соп}}$  и репера  $I_{\text{р}}$  для каждого определяемого элемента, вычисляют содержание элемента  $R_{\text{соп}}$  по формуле:

$$R_{\text{соп}} = \frac{I_{\text{соп}}}{I_{\text{р}}}.$$

По полученным результатам определений строят градуировочные графики в координатах «относительная интенсивность — значение массовой доли элемента в образце в процентах» или составляют калибровочные уравнения.

4. *Проведение анализа.* Готовят две таблетки образца-излучателя анализируемой пробы тем же способом, который использовали при изготовлении образцов-излучателей для построения градуировочных графиков. Измеряют интенсивность излучения двух образцов-излучателей и затем образца-репера. Вычисляют значения относительной интенсивности образцов-излучателей по формуле (см. п. 3.).

### **Опыт № 2. Фотоколориметрический метод определения железа (III) в строительных материалах<sup>1</sup> (при массовой доле оксида железа(III) до 10,0%)**

Метод основан на образовании в аммиачной среде желтого комплекса трисульфосалицилата железа(III) при использовании сульфосалициловой кислоты в качестве комплексообразователя.

*Реактивы и оборудование.* Весы аналитические; фотоэлектроколориметр; печь муфельная; растворы HCl, 1:1 и 1:3; раствор аммиака (конц.); раствор кислоты сульфосалициловой 2-водной, 250 г/л; оксид железа, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; смесь для сплавления — Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> = 2:1, плюс 0,5% по массе KNO<sub>3</sub>.

*Ход работы.* 1. *Приготовление растворов.* Для приготовления стандартного раствора оксида железа (III) (раствор А) навеску оксида железа массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 50 мл раствора соляной кислоты 1:1 и, покрыв колбу часовым стеклом, нагревают при умеренном кипении до полного растворения навески. Затем раствор охлаждают, переводят количественно в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация оксида железа(III) в растворе А — 0,1 мг/см<sup>3</sup>.

Из раствора А готовят *рабочий стандартный* раствор оксида железа(III) (раствор Б): отмеряют пипеткой 50 см<sup>3</sup> раствора А, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 50 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:3, доводят до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация оксида железа(III) в растворе Б — 0,02 мг/см<sup>3</sup>.

2. *Приготовление холостого раствора:* 1,5 г расплавленной смеси для сплавления (сода и бура) растворяют в 100 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:3, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят полученный раствор до метки водой и перемешивают.

<sup>1</sup> ГОСТ 31108—2016. Цементы общестроительные. Технические условия; ГОСТ 5382—91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа.

3. *Построение градуировочного графика.* В пять мерных колб (№№ 1—5) вместимостью 100 см<sup>3</sup> приливают рабочий стандартный раствор (Б), соответственно: первая колба — 2; вторая — 5; третья — 10; четвертая — 15 и пятая — 25 см<sup>3</sup>. Содержание оксида железа(III) в колбах, мг: № 1 — 0,04; № 2 — 0,10; № 3 — 0,20; № 4 — 0,30; № 5 — 0,50 мг. Добавляют в первые четыре колбы холостого раствора соответственно 23 (№ 1), 20 (№ 2), 15 (№ 3) и 10 см<sup>3</sup> (№ 4). Затем во все колбы приливают по 15 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты и после этого по каплям прибавляют раствор аммиака до получения устойчивого желтого окрашивания раствора, после чего еще 5 см<sup>3</sup> избытка аммиака.

Растворы в колбах доводят до метки водой, перемешивают и фотокolorиметрируют полученные градуировочные растворы, используя синий светофильтр с областью светопропускания при длине волны 420—450 нм, в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм относительно дистиллированной воды. По полученным результатам оптической плотности и известной концентрации оксида железа(III) в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют калибровочное уравнение.

4. *Определение содержания железа(III) в образце.* Навеску пробы массой 0,2 г сплавляют с 1,5 г смеси для сплавления в платиновом тигле, накрытом крышкой, в муфельной печи при температуре 900—950°C в течение 5 мин. Остывший тигель со сплавом опускают в стакан вместимостью 150 см<sup>3</sup>, в который (в зависимости от последующего разведения) предварительно налито 40, 50 или 100 см<sup>3</sup> холодного раствора соляной кислоты 1:3. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> и разбавляют водой.

*Проведение анализа.* Для определения массовой доли оксида железа(III) в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> отбирают 25 см<sup>3</sup> анализируемого раствора и добавляют 15 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты, Затем по каплям прибавляют раствор аммиака до получения устойчивого желтого окрашивания раствора и еще 5 см<sup>3</sup> избытка. Растворы фотометрируют при длине волны 420—450 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм относительно дистиллированной воды.

5. *Обработка результатов.* Массу оксида железа(III) в миллиграммах находят по соответствующему градуировочному графику и вычисляют искомую массовую долю элемента по формуле:

$$X_a = \frac{m_1 V}{m V_1 \cdot 1000} \cdot 100,$$

где  $m$  — масса навески образца, мг;  $m_1$  — масса элемента в аликвотной части раствора, определенная по градуировочному графику, мг;  $V$  — общий объем исходного раствора, см<sup>3</sup>;  $V_1$  — аликвотная часть исходного раствора, см<sup>3</sup>.



## Типовые расчеты

**Пример 1.** Повышенное содержание железа в цементе может окрашивать готовые бетонные изделия, поэтому концентрация этого элемента в цементе обязательно контролируется. Для анализа содержания Fe(III) можно использовать метод фотометрического анализа с сульфосалициловой кислотой. Найдите массу железа в 100 см<sup>3</sup> солянокислой вытяжки из навески цемента массой 0,1 г, если известно, что оптическая плотность равна 0,1, толщина слоя жидкости в кювете 1 см. Молярный показатель поглощения сульфосалицилата железа(III) равен  $1,6 \cdot 10^3$  л/моль·см.

**Решение.** Исходя из математического выражения закона Бугера — Ламберта — Бера (см. п. 8.2.4), находим концентрацию Fe (III):

$$c = \frac{D}{\varepsilon \cdot l},$$

где  $c$  — молярная концентрация исследуемого раствора, моль/л;  $\varepsilon$  — молярный показатель поглощения, л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>;  $l$  — толщина слоя, см.

$$c_x = \frac{0,1}{1,6 \cdot 10^3 \cdot 1} = 0,625 \cdot 10^{-4}, \text{ моль/л.}$$

Находим массу железа в исследуемой пробе.

$$m(\text{Fe}^{3+}) = c_x \cdot M(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_p = 0,625 \cdot 10^{-4} \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,35 \text{ мг.}$$

**Пример 2.** Изделия из бетона подвергаются коррозии в кислых средах при различных pH в зависимости от водоустойчивости W4—12. Оценить агрессивность природной воды по отношению к бетону марки W4, если на титрование ее 100 мл с индикатором метилоранжем ушло 1,45 мл 0,01 н NaOH.

**Решение.** В основе расчетов содержания кислоты в природной воде лежит основное уравнение титриметрии (выражение закона эквивалентов в титриметрии) (8.1):

$$C_{\text{ЭК}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C_{\text{ЭК}}(\text{H}^+) \cdot V(\text{H}_2\text{O}),$$

$$C_{\text{ЭК}}(\text{H}^+) = (C_{\text{ЭК}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})) / V(\text{H}_2\text{O}) = 1,45 \cdot 0,01 / 100 = 0,000145 \text{ н,}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,000145 = 4,3.$$

**Ответ:** согласно ГОСТ 31384—2008 коррозия бетона марки W8 начнется при pH ниже 4,0, поэтому в данном случае изделие из этого бетона можно эксплуатировать.

## Задания для самостоятельной работы

### Вариант 1

1. Опишите стадии химического анализа и основные операции пробоотбора и пробоподготовки.



2. Для анализа содержания Fe(III) в цементе был использован метод фотометрического анализа с роданидом аммония. Найдите массу железа в 250 см<sup>3</sup> солянокислой вытяжки из навески цемента массой 0,15 г, если известно, что оптическая плотность раствора равна 0,42, толщина слоя жидкости в кювете 1 см. Молярный показатель поглощения роданида железа(III) равен 750 л/моль·см.

### Вариант 2

1. При анализе каких строительных растворов можно использовать титриметрию? В чем сущность титриметрического анализа?

2. Изделия из бетона подвергаются коррозии в кислых средах при различных pH в зависимости от водостойчивости W4—12 (ГОСТ 31384—2008). Оценить агрессивность природной воды по отношению к бетону марки W4, если на титрование ее 100 мл с индикатором метилоранжем ушло 1,45 мл 0,01 н раствора NaOH.

### Вариант 3

1. Каковы физические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа? Какие элементы в строительных материалах определяют методом пламенной фотометрии?

2. Содержание Fe(III) в цементе определялось фотометрическим методом с роданидом аммония. Найдите массу железа в 500 см<sup>3</sup> солянокислой вытяжки из навески цемента массой 0,2 г, если известно, что оптическая плотность раствора равна 0,25, толщина слоя жидкости в кювете 2 см. Молярный показатель поглощения роданида железа (III) равен 450 л/моль·см.

### Вариант № 4

1. Опишите сущность рентгеноспектрального анализа, виды рентгеновского излучения. Какой из них используют в аналитической химии и область спектра?

2. Для оценки коррозионной агрессивности природной воды по отношению к конструкции, изготовленной из водостойчивого бетона марки W4 провели титриметрический анализ. Рассчитайте агрессивность природной воды, если на титрование 250 мл воды с индикатором метилоранжем ушло 3,2 мл 0,005 н раствора NaOH.

### Вариант 5

1. Опишите сущность процесса атомизации пробы в оптической АЭС. Как влияет эта стадия анализа на его точность?

2. Для анализа содержания примесей Fe(III) в цементе был использован метод фотометрического анализа с роданидом аммония. Найдите массу железа в 250 см<sup>3</sup> солянокислой вытяжки из навески цемента массой 0,1 г, если известно, что оптическая плотность раствора равна 0,84, толщина слоя жидкости в кювете 2 см. Молярный показатель поглощения роданида железа (III) равен 3450 л/моль·см.

### Вариант 6

1. Сформулируйте задачи качественного анализа цементов. Какие элементы (ионы) могут быть обнаружены в водной вытяжке портландцемента?

2. Для оценки коррозионной агрессивности природной воды по отношению водостойчивому бетону марки W12 провели ее титриметрический анализ. Рассчитайте агрессивность природной воды, если на титрование 100 мл воды с индикатором метилоранжем ушло 4,05 мл 0,01 н раствора NaOH.

### Вариант 7

1. Выделите элементы, входящие в состав портландцемента, в отдельные группы: макроэлементы — содержание более 10%; мезоэлементы — содержание от 1 до 10%; микроэлементы — содержание менее 1%. Какие способы атомизации пробы в атомно-эмиссионном спектральном анализе можно использовать для определения элементов каждой из этих групп?

2. Содержание примесей Fe(III) в цементе определялось методом фотометрического анализа с роданидом аммония. Найдите массу железа в  $250 \text{ см}^3$  солянокислой вытяжки из навески цемента массой 0,05 г, если известно, что оптическая плотность раствора равна 0,13, толщина слоя жидкости в кювете 1 см. Молярный показатель поглощения роданида железа (III) равен  $845 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ .

### Вариант 8

1. Приведите классификацию различных видов спектров в зависимости от области длин волн поглощаемого излучения. Какие из них применяют для анализа строительных материалов?

2. В лаборатории провели титриметрический анализ качества воды из природного водоема. Рассчитайте агрессивность природной воды по отношению к бетону марки W10, если на титрование 100 мл воды с индикатором метилоранжем ушло 0,89 мл 0,005 н раствора NaOH.

### Вариант 9

1. Опишите задачи молекулярно-абсорбционного спектрального анализа, его сущность, виды анализа.

2. В лаборатории провели титриметрический анализ качества питьевой воды из крана. Рассчитайте ее агрессивность по отношению к бетону марки W4, если на титрование 100 мл воды с индикатором метилоранжем ушло 0,25 мл 0,01 н раствора KOH.

### Вариант 10

1. Сформулируйте законы светопоглощения. Какие факторы могут вызывать неподчинение анализируемых растворов этим законам?

2. При фотометрическом определении кальция(II) с комплексоном III в строительной смеси, в вытяжке объемом 250 мл из навески 0,11 г, было установлено, что оптическая плотность раствора составила 0,52 при толщине кюветы 2 см. Молярный показатель поглощения  $1450 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ . Определите массу кальция(II) в навеске.

### Вариант 11

1. Что такое аналитический сигнал? Укажите виды аналитического сигнала в гравиметрии и титриметрии.

2. Для оценки коррозионной агрессивности природной воды по отношению водостойчивому бетону марки W6 провели ее титриметрический анализ со щелочью в качестве титранта. Рассчитайте агрессивность природной воды, если на титрование 200 мл воды с индикатором метилоранжем ушло 1,17 мл 0,005 н раствора NaOH.

### Вариант 12

1. Какие методы химического анализа относят к инструментальным методам? Дайте им краткую характеристику: аналитический сигнал, физические основы и область применения.

2. Для анализа содержания примесей Fe(III) в цементе был использован метод фотометрического анализа с роданидом аммония. Найдите массу железа в 350 см<sup>3</sup> солянокислой вытяжки из навески цемента массой 0,13 г, если известно, что оптическая плотность раствора равна 0,44, толщина слоя жидкости в кювете 1 см. Молярный показатель поглощения роданида железа (III) равен 1450 л/моль·см.

### Вариант 13

1. Приведите основные методы химического и физико-химического анализа строительных материалов.

2. В лаборатории провели титриметрический анализ качества воды из природного водоема. Рассчитайте агрессивность природной воды по отношению к бетону марки W4, если на титрование 200 мл воды с индикатором метилоранжем ушло 3,1 мл 0,005 н раствора NaOH.

### Вариант 14

1. Рентгеноструктурный анализ. Для анализа каких строительных материалов его используют?

2. Содержание Fe(III) в цементе определялось фотометрическим методом с роданидом аммония. Найдите массу железа в 300 см<sup>3</sup> солянокислой вытяжки из навески цемента массой 0,1 г, если известно, что оптическая плотность раствора равна 0,85, толщина слоя жидкости в кювете 1 см. Молярный показатель поглощения роданида железа(III) равен 1250 л/моль·см.

### Вариант 15

1. Опишите приемы анализа методом добавок и градуировочного графика.

2. Для оценки коррозионной агрессивности природной воды по отношению водоустойчивому бетону марки W12 провели ее титриметрический анализ со щелочью в качестве титранта. Рассчитайте агрессивность природной воды, если на титрование 100 мл воды с индикатором метилоранжем ушло 5,2 мл 0,01 н раствора NaOH.

## Тесты

1. К физико-химическим методам анализа строительных материалов относятся:

- 1) потенциометрия;
- 2) рентгеноструктурный анализ;
- 3) титриметрия;
- 4) фотометрия;
- 5) все перечисленные.

2. Водный раствор водоема, в котором эксплуатируется бетонное изделие, для предотвращения коррозии необходимо предварительно проанализировать методом потенциометрии для определения показателя:

- 1) pH;
- 2) SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;
- 3) Na<sup>+</sup>;
- 4) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

3. Содержание кальция и магния в цементном растворе можно определить методом:

- 1) хроматографическим;
- 2) гравиметрическим анализом;

- 3) комплексонометрического титрования;
- 4) кондуктометрическим.
4. Рентгеноспектральным методом анализа можно определить содержание в строительной смеси:

- 1) только кремния;
- 2) только железа;
- 3) всех элементов — Fe, Ca, Si;
- 4) только кальция.

5. При обработке цемента соляной кислотой на стенках сосуда образуется прозрачный гель, свидетельствующий о присутствии в цементе:

- 1) карбонатов;
- 2) солей кальция;
- 3) извести;
- 4) силикатов.

6. При определении общей жесткости воды, используемой для затворения цементных растворов титриметрическим методом, расчет содержания  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  проводят по формуле

1)  $D = \epsilon \lambda \cdot c \cdot l$

2)  $J_0 = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{сп}}(\text{ЭДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000;$

3)  $X_3 = \frac{m_1 V}{m V_1 \cdot 1000} \cdot 100;$

4)  $C_{\text{эк}}(X) = \frac{C_{\text{эк}}(T) \cdot V(T)}{V(X)}.$

7. Содержание железа в образце цемента определяют согласно ГОСТ методом:

- 1) хроматографии;
- 2) калориметрии;
- 3) фотометрии;
- 4) потенциометрии.

8. При идентификации качественного состава цемента реактивы показали следующие компоненты в этом строительном материале:

- 1) фенолфталеин;
- 2) карбонат натрия;
- 3) соляная кислота;
- 4) роданид аммония;
- 1) ионы кальция;
- 2) pH;
- 3) соли алюминия;
- 4) соединения кремния;
- 5) ионы железа.

9. Бюретку используют в анализе состава строительных материалов и растворов методом:

- 1) фотометрии;
- 2) потенциометрии;
- 3) кондуктометрии;
- 4) титриметрии.

10. Математическое выражение основного закона светопоглощения:

1)  $D = \epsilon \lambda \cdot c \cdot l$

2)  $J_0 = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{сп}}(\text{ЭДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000;$

$$3) X_3 = \frac{m_1 V}{m V_1 \cdot 1000} \cdot 100;$$

$$4) C_{\text{эк}}(X) = \frac{C_{\text{эк}}(T) \cdot V(T)}{V(X)}.$$

11. При затворении цементного раствора необходимо контролировать в воде содержание ионов кальция и магния (общую жесткость воды), которую определяют методом

- 1) кондуктометрии;
- 2) титриметрии;
- 3) гравиметрии;
- 4) рентгеноструктурного анализа.

## Ответы к тестам

### Глава 1

1) 2; 2) 4; 3) 1; 4) 2; 5) 4; 6) 1; 7) 2,3; 8) 1; 9) 1; 10) 3; 11) 1; 12) 3; 13) 1; 14) 1; 15) 1; 16) 2; 17) 1; 18) 1; 19) 1.

### Глава 2

1) 1; 2) 2; 3) 1,3; 4) 1,2; 5) 1; 6) 4; 7) 1; 8) 1,3,2; 9) 1; 10) 2; 11) 3; 12) 1,2; 13) 1,3,2; 14) 4; 15) 3,4; 16) 3; 17) 1-1, 2-2, 3-3; 18) 1,2,3,4; 19) 1; 20) 2,3; 21) 1,2; 22) 1,2,4; 23) 3,4; 24) 1,2.

### Глава 3

1) 4; 2) 3,4; 3) 2,4,3,1; 4) 2; 5) 2; 6) 1; 7) 1-2, 2-1, 3-3; 8) 4; 9) 2; 10) 3; 11) 1; 12) 1; 13) 2; 14) 4; 15) 2; 16) 1.

### Глава 4

1) 2; 2) 1; 3) 2; 4) 2; 5) 1,2; 6) 3; 7) 4; 8) 1; 9) 3; 10) 3,4; 11) 2,4; 12) 3; 13) 2,3,4; 14) 1,3; 15) 4.

### Глава 5

1) 2; 2) 1; 3) 2; 4) 2,4; 5) 2,3; 6) 4; 7) 4; 8) 1,3,4; 9) 2,3; 10) 3; 11) 4; 12) 1,3; 13) 4; 14) 1; 15) 2; 16) 4; 17) 2; 18) 1; 19) 1,3.

### Глава 6

1) 1; 2) 3; 3) 1; 4) 4; 5) 4; 6) 2; 7) 3; 8) 2; 9) 3; 10) 1; 11) 3; 12) 3; 13) 1,2,3; 14) 1,3,4; 15) 4; 16) 1; 17) 2; 18) 4; 19) 2; 20) 4; 21) 3.

### Глава 7

1) 3; 2) 2; 3) 3; 4) 2; 5) 2; 6) 3; 7) 4; 8) 1; 9) 1,2,3; 10) 2; 11) 1,3,4; 12) 3; 13) 1; 14) 2 15) 1; 16) 2; 17) 1,3; 18) 1,2,4; 19) 1; 20) 3; 21) 4; 22) 2; 23) 1; 24) 1,2; 25) 3; 26) 2; 27) 3.

### Глава 8

1) 1,2,4; 2) 1; 3) 3; 4) 3; 5) 4; 6) 2; 7) 3; 8) 1-2, 2-1, 3-4, 4-5; 9) 4; 10) 1; 11) 2.

## Список рекомендуемой литературы

1. Агасян, Э. П. Химия в строительстве: учебник для вузов / Э. П. Агасян. — М. : Ассоциация строительных вузов, 2007.
2. Андреева, Н. А. Химия цемента и вяжущих веществ / Н. А. Андреева. — СПб. : СПбГАСУ, 2011.
3. Вернигорова, В. Н. Современные методы исследования свойств строительных материалов: учеб. пособие / В. Н. Вернигорова, Н. И. Макридин, Ю. А. Соколова. — М. : Изд-во АСВ, 2003.
4. Волокитин, Г. Г. Физико-химические основы строительного материаловедения: учеб. пособие / Г. Г. Волокитин. — М. : Изд-во АСВ, 2004.
5. Гайдукова, Н. Г. Электрохимические процессы в технике: учеб. пособие / Н. Г. Гайдукова, Е. А. Кайгородова, И. В. Шабанова. — Краснодар : КубГАУ, 2012.
6. Гайдукова, Н. Г. Химия конструкционных материалов: учеб. пособие / Н. Г. Гайдукова, И. В. Шабанова. — Краснодар : КубГАУ, 2016.
7. Григорьева, Л. С. Химия в строительстве [Электронный ресурс]: курс лекций / Григорьева Л. С. — Электрон. текстовые данные. — М. : Московский государственный строительный университет, ЭБС АСВ, 2010. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/16316.html>.
8. Григорьева, Л. С. Химия в строительстве [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Л. С. Григорьева — Электрон. текстовые данные. — М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2017. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/60767.html>.
9. Кочетков, В. А. Химия в строительстве. Полимеры, пластмассы, краски [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В. А. Кочетков, В. В. Воронкова. — Электрон. текстовые данные. — М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2015. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/35442.html>.
10. Попов, К. А. Строительные материалы и изделия / К. А. Попов. — М. : Высшая школа, 2006.
11. Ратинов, В. Б. Химия в строительстве / В. Б. Ратинов, Ф. М. Иванов. — М. : Стройиздат, 2005.
12. Рыбьев, И. А. Строительное материаловедение: учеб. пособие / И. А. Рыбьев. — М. : Высшая школа, 2003.
13. Тушкин, Е. И. Химия в строительстве: учеб. пособие для вузов / Е. И. Тушкин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
14. Учебное пособие по химии в строительстве для студентов заочного отделения и экстерната всех специальностей / В. И. Сидоров [и др.]. — М. : Моск. гос. строит. ун-т, 2008.
15. Фадеев, А. Б. Гидроизоляция подземных частей зданий и сооружений: учеб. пособие для студентов строительных специальностей / А. Б. Фадеев. — СПб.: СПб. гос. архит.-строит. ун-т, 2007.
16. Физико-химические методы анализа. Основы теории и лабораторный практикум: учеб. пособие / Н. Г. Гайдукова, Н. А. Кошеленко, И. И. Сидорова, И. В. Шабанова. — 3-е изд., исправ. и доп. — Краснодар : КубГАУ, 2015.



17. Химия в строительстве: учебник для вузов / В. И. Сидоров [и др.]. — М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2010.

18. Химия в строительстве [Электронный ресурс]: конспект лекций / Ю. В. Устинова [и др.]. — Электрон. текстовые данные. — М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2015. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/40440.html>.

19. Гайдукова, Н. Г. Электрохимические процессы в технике: учеб. пособие. / Н. Г. Гайдукова, Е. А. Кайгородова, И. В. Шабанова. — Краснодар : КубГАУ, 2012.

20. Шабанова, И. В. Лабораторный практикум «Химия в строительстве»: учеб. пособие / И. В. Шабанова, Н. Г. Гайдукова — Краснодар : КубГАУ, 2014.

21. Шмитько, Е. И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е. И. Шмитько, А. В. Крылова, В. В. Шаталова. — СПб.: Проспект Науки, 2006.

## Приложение

Таблица П1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах ( $T = 298 \text{ K}$ )

$\text{Me}^{n+}/\text{Me}$	Потенциал, В	$\text{Me}^{n+}/\text{Me}$	Потенциал, В
$\text{Li}^+/\text{Li}$	-3,02	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	-0,28
$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	-2,99	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	-0,25
$\text{K}^+/\text{K}$	-2,92	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	-0,14
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	-2,90	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-0,13
$\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}$	-2,89	$\text{H}^+ / 1/2 \text{H}_2$	0,00
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	-2,87	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}$	+0,20
$\text{Na}^+/\text{Na}$	-2,71	$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$	+0,23
$\text{La}^{3+}/\text{La}$	-2,37	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	+0,34
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	-2,34	$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	+0,52
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	-1,67	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	-1,05	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	+0,80
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,76	$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$	+0,83
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	-0,71	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	+0,86
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-0,44	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	+1,20
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	-0,40	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	+1,42