

Министерство образования и науки Российской Федерации

Вологодский государственный технический университет

Н.И. Агафонова

ХИМИЯ

Часть 1

*Утверждено редакционно-издательским советом ВоГТУ
в качестве учебного пособия*

Вологда
2011

УДК 54 (075.8)

ББК 24

А 23

Рецензенты:

Т.Л. Бланк, канд. хим. наук, доцент Вологодской
молочно-хозяйственной академии им. Н.В. Верещагина;

М.Н. Щеглова, канд. хим. наук, доцент зав. кафедрой общей и аналитической
химии, Вологодской молочно-хозяйственной академии им. Н.В. Верещагина.

Агафонова, Н.И.

А 23 **Химия**: учеб. пособие / Н.И. Агафонова. – Часть 1. – Вологда: ВоГТУ,
2011. – 80 с.

Учебное пособие соответствует Государственному образовательному стандарту и рабочей программе курса «Химия» для студентов специальности «Геоэкология» и «Природопользование». Состоит из 11 глав, в которых рассматривается теория растворов и мониторинга окружающей среды. Даны решения некоторых типовых задач в теории растворов.

Адресовано студентам данных специальностей для самостоятельной работы над актуальными вопросами современной химии.

УДК 54 (075.8)

ББК 24

© Вологодский государственный
технический университет, 2011
© Агафонова Н.И., 2011.

ВВЕДЕНИЕ

Современная химия достаточно бурно развивается, однако этому предшествовал долгий путь исследований, проб и ошибок. Поиски продолжаются и в настоящее время. Актуальность химического познания не снижается.

Главные понятия, законы, теории, факты химической науки связаны с другими естественными дисциплинами: физикой, биологией, географией, экологией. Без знаний о химии восприятие окружающего мира будет неполным, а люди, не имеющие таких знаний, могут совершенно неграмотно обращаться с химически опасными веществами, что может привести к экологическим катастрофам.

Нет практически ни одной сферы деятельности человека, где бы в той или иной степени ни требовались химические знания. Недаром еще М.В. Ломоносов сказал: «Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие».

Бережное отношение к окружающему миру и элементарные химические знания, без которых не обойтись в любой сфере деятельности человека, – вот залог грамотного и эффективного использования достижений химической науки. Химические достижения в настоящее время имеют огромное значение в развитии нанотехнологий и внедрении их в производство.

Еще в 1748 г. М.В. Ломоносов определил: «Химическая наука рассматривает свойства и изменение тел..., состав тел..., объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит». Современное определение химической науки звучит так: «Химия – это наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ». Эти определения достаточно близки.

Происхождение понятия «химия» достаточно спорно. «Хеми» на коптском языке означает «черный», «темный». Так древние люди называли Египет с черными плодородными землями. Арабы добавили к слову приставку «ал». Алхимия – это целый пласт не только химической науки, но и человеческой культуры, охватывающий почти полторы тысячи лет. Цель алхимии – поиск «философского камня» и «эликсира долголетия», которые позволяют превращать неблагородные металлы в серебро и золото, лечат все болезни, даруют человеку долгую и счастливую жизнь.

Эти представления канули в лета. Современный человек обладает химическим знанием о многих явлениях, которые наблюдает; о химических завесах над промышленными предприятиями и мегаполисами, об озоновых «дырах», парниковом эффекте и многом другом.

ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

В зависимости от расстояния между частицами и взаимодействия между ними вещество может находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии.

При достаточно низкой температуре вещество находится в твердом состоянии. Исключение составляет гелий, который при атмосферном давлении остается жидким при 0 К. Расстояние между частицами кристаллического вещества – порядка размера самих частиц. Средняя потенциальная энергия больше их средней кинетической энергии. Движение частиц, составляющих кристаллы, весьма ограничено. Силы, действующие между частицами, удерживают их вблизи равновесных состояний. Этим объясняется наличие у кристаллических тел собственной формы и объема и большое сопротивление сдвигу.

При плавлении твердые вещества превращаются в жидкие. По структуре жидкое вещество отличается от кристаллических тел тем, что не все частицы находятся друг от друга на том расстоянии, что и в кристаллах, часть молекул находится друг от друга на большом расстоянии. Для веществ в жидком состоянии средняя кинетическая энергия молекул примерно равна их средней потенциальной энергии.

Твердое и жидкое состояние часто называются **конденсированным состоянием**.

При испарении или кипении жидкое вещество переходит в газообразное состояние. Частицы находятся на расстоянии, значительно превышающем их размеры, поэтому силы взаимодействия между ними очень малы и частицы могут свободно двигаться. Средняя кинетическая энергия частицы газа значительно больше их средней потенциальной энергии. Поэтому силы притяжения между ними недостаточны для того, чтобы удержать их друг возле друга.

В кристаллах все частицы образуют единый агрегат, в жидкости много крупных агрегатов, а в газах могут встречаться лишь частицы, состоящие из 2-5 молекул, причем их число обычно сравнительно невелико.

Если газу сообщить достаточно большую для отрыва электрона энергию, то в пространстве накапливаются положительно и отрицательно заряженные частицы. Происходит термическая ионизация, в результате которой газ становится проводником электричества, переходя в плазменное состояние. Между плазмой и газом нет резкого различия. Оно возникает, как только вещество попадает в электрическое или магнитное поле, в этом случае движение частиц в плазме становится упорядоченным.

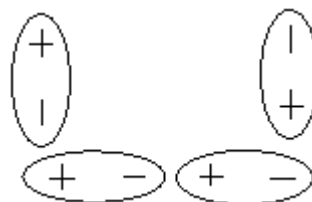
1.1. Межмолекулярное взаимодействие

Между молекулами тоже существует взаимодействие. Первую формулировку сил межмолекулярного взаимодействия дал в 1871г. Ван-дер-Ваалс, поэтому эти силы получили его имя. Силы межмолекулярного взаимодействия можно подразделить на электростатические и донорно-акцепторные. Электростатические силы межмолекулярного взаимодействия подразделяются на ориентационные, индукционные и дисперсионные.

1.1.1. Ориентационное взаимодействие

Полярные молекулы, вследствие электростатического взаимодействия разноименных полюсов диполей, ориентируются в пространстве так, что отрицательные концы диполей одних молекул повернуты к положительным концам диполей других молекул. Энергия такого взаимодействия определяется электростатическим притяжением двух диполей. Чем больше дипольный момент в молекулах, тем сильнее межмолекулярное притяжение. Дипольный момент в полярной молекуле называется **собственным дипольным моментом**. Чем больше разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов, тем больше значение собственного дипольного момента (рис. 1)

Рис. 1. Схема механизма ориентационного взаимодействия



1.1.2. Индукционное взаимодействие

Полярная молекула может повысить полярность соседней молекулы. Под влиянием диполя одной молекулы может увеличиться диполь другой молекулы, а неполярная молекула может стать полярной. Дипольный момент появляется в результате поляризации другой молекулы или ионом, называется **индукционным дипольным моментом**, а само явление – **индукцией** (рис. 2).

Рис. 2. Схема механизма индукции



На ориентационное взаимодействие всегда должно накладываться индукционное взаимодействие молекул.

1.1.3. Дисперсионное взаимодействие

В случае неполярных молекул H_2 , N_2 или атомов благородных газов ориентационное и индукционное взаимодействия отсутствуют. Между молекулами возникают дисперсионные силы, которые вызываются **мгновенными дипольными моментами**, согласованно возникающими в большой группе молекул. В каждый данный момент времени направление диполей может быть иным. Согласованное их возникновение обеспечивает слабые силы взаимодействия, при-



Рис. 3. Схема механизма дисперсионного взаимодействия

водящие к образованию жидких и твердых форм. Кроме сил притяжения, между молекулами действуют силы отталкивания.

Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия описывается соотношением: $U = -n/(r)^6 + m/(r)^{12}$; где n и m – постоянные, зависящие от природы вещества. Энергия межмолекулярного взаимодействия, как правило, 16 кДж/моль. Вклад индукционного взаимодействия обычно невелик.

1.2. Кристаллическое состояние вещества

Слово «кристалл» всегда ассоциируется с представлением о многограннике определенной формы. Кристаллы вещества характеризуются не только этим признаком. Основной особенностью кристаллических тел является их **анизотропия, или векториальность** свойств – неодинаковость свойств кристалла (прочность на разрыв, теплопроводность, сжимаемость и др.) в разных направлениях. Форму кристаллов изучает геометрическая кристаллография. В основе ее лежат два закона:

1. Закон постоянства двугранных углов.

Согласно первому закону, открытому в 1783г. Роме де Лилем (Франция)- **во всех кристаллах одного и того же вещества углы между соответствующими гранями равны**. Например, в кристаллах $NaCl$ углы между гранями равны 90° . Закон постоянства состава не означает, что кристаллы одного и того же вещества всегда имеют одну и ту же форму. Например, кристаллы кварца различны по форме, хотя углы между соответственными гранями у них одинаковы.

2. Закон целых чисел.

Закон целых чисел, открытый в 1784г. Гаюи (Франция), утверждает, что **грани кристаллов всегда ориентированы в пространстве так, что отрезки, отсекаемые на трех координатах одной гранью, относятся к отрезкам,**

отсекаемым на тех же осях другой гранью, как целые числа. Автор объяснил этот закон тем, что кристаллы построены из частиц, имеющих форму многогранников. Разумеется, частицы, из которых состоят кристаллы-атомы, ионы, или молекулы, не являются кубиками или параллелепипедами. Однако они располагаются в кристаллах в правильном порядке, образуя кристаллическую решетку, которая состоит из элементарных ячеек, имеющих форму параллелепипедов. Несмотря на многообразие форм кристаллов, их можно строго и однозначно классифицировать. Систематизация форм кристаллов была введена русским академиком А. В. Гадолиным (1867г.). Она основана на особенностях симметрии кристаллов. Симметричные геометрические формулы обладают одним или несколькими элементами симметрии: центром, осями или плоскостями симметрии. **Центром симметрии** называют точку, делящую пополам всякую проходящую через нее прямую, проведенную до пересечения с гранями фигуры. **Плоскость симметрии** делит фигуру на две части, каждая из которых является зеркальным отображением другой. **Осью симметрии** называют линию, при повороте вокруг которой на 360° фигура совпадает сама с собой n раз. Число n называется **порядком оси**. Различают оси второго, третьего и т.д. порядков (оси первого порядка не рассматриваются, ими будет обладать всякая фигура, поворот которой на 360° вокруг любой линии приводит к совмещению). На законе целых чисел основана система обозначения граней кристаллов. Для каждой грани пишут набор обратных отрезков, отсекаемых ею на осях x , y , z . Длину выражают относительными величинами на соответствующих осях одной из граней (единичной грани). Такие отрезки называют **индексами Миллера**. При обозначении знака минус пишут над цифрой (рис. 4).

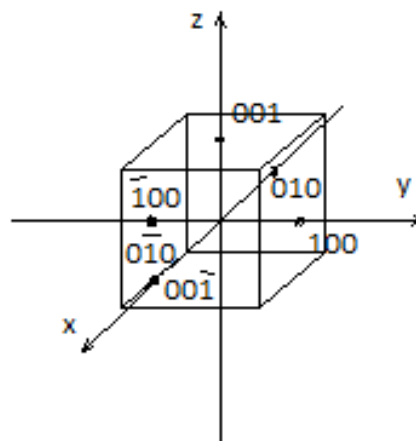


Рис. 4. Схема обозначения осей кристалла

А.В. Гадолиным была показана возможность существования 32 видов симметрии кристаллических форм, каждая из которых характеризуется определенным сочетанием элементов симметрии. При выводе был использован математический расчет.

Все виды симметрии кристаллов подразделяются на три категории:

1. **Низкая категория.** Кристаллы не имеют осей высшего порядка (выше второго).
2. **Средняя категория.** Кристаллы имеют одну ось высшего порядка.
3. **Высшая категория.** Кристаллы имеют несколько осей высшего порядка.

Категории делятся на кристаллические системы или сингонии.

1. Низшая: триклинная, моноклинная, ромбическая.

2. Средняя: тригональная, гексагональная.

3. Высшая: кубическая.

Правильная форма кристаллов обусловлена упорядоченным расположением составляющих их частиц-атомов, ионов или молекул. Это расположение может быть представлено в виде **кристаллической решетки – пространственного каркаса, образованного пересекающимися друг с другом прямыми линиями. В точках пересечения, узлах решетки, лежат центры частиц, образующих кристалл.**

Кристаллические решетки подразделяются на несколько типов в зависимости от видов частиц, находящихся в узлах решетки, и от характера связи между ними.

Атомные кристаллические решетки. В узлах этих решеток находятся нейтральные атомы, соединенные друг с другом ковалентными связями. Веществ, обладающих этими решетками, сравнительно немного. К ним относится алмаз, кремний, некоторые соединения элементов с углеродом и кремнием – карбиды и силициды. Поскольку ковалентные связи весьма прочные, вещества, имеющие атомные решетки, всегда являются твердыми, тугоплавкими, малолетучими.

Молекулярные кристаллические решетки. В узлах находятся молекулы, которые связаны слабыми межмолекулярными силами. Молекулярные решетки имеют водород, хлор, диоксид углерода и многие другие вещества, которые при обычных условиях являются газообразными веществами. Молекулярные кристаллические вещества характеризуются значительной летучестью, твердость их не велика, они легкоплавкие. Они имеют низкие температуры плавления и кипения. Молекулы этих веществ вследствие особенности своей геометрии являются неполярными.

Ионные кристаллические решетки. В узлах находятся ионы. Такие решетки характерны соединениям элементов, сильно отличающимся по электроотрицательности атомов. Типичными представителями этого класса веществ являются фториды щелочных металлов. В ионных кристаллах, как и в атомных, нельзя выделить отдельные молекулы; весь кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Связи между ионами очень прочные, поэтому ионным соединениям свойственны высокие температуры плавления, малая летучесть, большая твердость, хотя обычно несколько меньшая, чем для веществ с атомной решеткой. Многие ионные кристаллические решетки содержат многоатомные ионы. Связи между частицами, образующими такую решетку, являют-

ся ионными, а внутри сложных ионов атомы, как правило, соединены ковалентной связью. Комплексные ионы имеют большие размеры, поэтому сила взаимодействия в решетке, содержащей многоатомные ионы, значительно слабее, чем в решетке, состоящей из одноатомных ионов с теми же зарядами. Ввиду этого температура плавления и твердость комплексных ионов более низкая.

Металлические кристаллические решетки образуются металлами. В узлах таких решеток находятся катионы металлов, а валентные электроны могут свободно передвигаться между ними в различных направлениях. Это обуславливает большую электропроводность, теплопроводность и высокую пластичность металлов – при механическом деформировании не происходит разрыва связей, т.к. составляющие кристалл ионы как бы плавают в облаке электронного газа.

1.3. Проводимость металлов, полупроводников и изоляторов с точки зрения метода «молекулярных» орбиталей

Характерной особенностью кристаллических структур металлов является то, что электроны могут свободно перемещаться в объеме металла. Следствием свободного перемещения электронов является непрозрачность металла, металлический блеск и высокая электрическая проводимость. Электроны оказываются принадлежащими всем атомам кристалла, т.е. они находятся не на атомных, а на «молекулярных» орбиталях. При образовании металлической связи из атомов N получается N «молекулярных» орбиталей, т.к. в основе представления лежит метод линейной комбинации атомных орбиталей (метод ЛКАО). Разность энергии молекулярных орбиталей будет мала, поэтому электроны легко переходят с одной «молекулярной» орбитали на другую, следовательно, легко перемещаются в объеме металла. Вместо одного энергетического уровня в атоме в конденсированном металле возникает энергетическая зона, состоящая из очень близко расположенных «молекулярных» орбиталей. При большом числе взаимодействующих атомов имеются электронные орбитали, энергии которых примерно равны энергии электронных орбиталей в изолированных атомах. Это означает, что в металле существуют атомы, не отдавшие свой электрон в общее пользование, т.е. неионизированные атомы. Расщепление электронных энергетических уровней на зоны происходит при сближении изолированных атомов с образованием кристалла. Кроме того, на определенном расстоянии эти зоны для разного типа орбиталей возникают на разном расстоянии. По мере сближения атомов дискретные энергетические уровни начинают превращаться в энергетические зоны. В первую очередь это происходит с внешними орбиталями, т. к. орбитали лежат дальше от ядра. При дальнейшем сближении атомов происхо-

дит перекрывание энергетических зон. Значение r_0 характеризует межатомное расстояние в сформировавшемся кристалле. Внутренние энергетические уровни

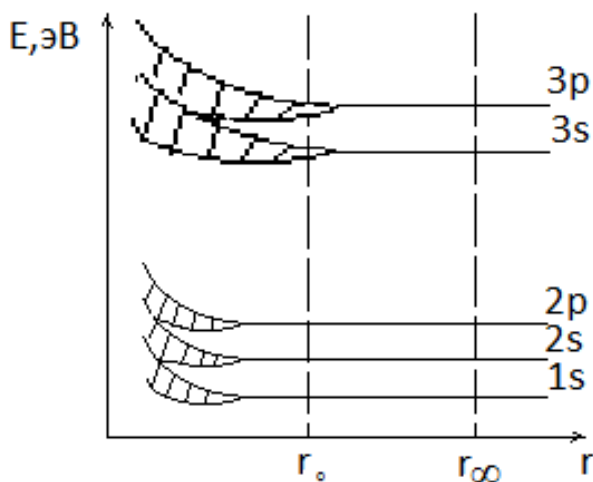


Рис. 5. Энергетическая диаграмма для конденсированного металла натрия

1s, 2s, 2p начинают расщепляться в зоны лишь на расстоянии меньше чем r_0 . Зонная теория твердого тела хорошо объясняет такие свойства металлов, как теплопроводность и электрическая проводимость (рис. 5).

Эти свойства металлов определяются способностью электронов перемещаться в кристалле относительно свободно. Например, если на электрон действует сила, соответствующая приложенному напряжению, то он начинает двигаться и его кинетическая энергия возрастает. Это позво-

ляет электрону перейти на более высокий энергетический уровень. Разница в энергии уровней небольшая, поэтому электрон начинает двигаться уже при небольшой напряженности электрического поля. Допустим, что кристалл составляет 1 моль Na. Координационное число кристалла натрия равно 8. В этом случае электронная зона, образованная 3s-электронами, содержит 8 уровней и 8 электронов. На N уровнях максимально может располагаться 2N электронов, т.е. 16. Зона 3s оказывается заполненной электронами только наполовину. Поэтому в электрическом поле электроны могут легко передвигаться, занимая вакантные уровни в той же зоне, перекрывание 3s- и 3p- зон способствует более высокой проводимости (3p – зона свободна от электронов). Для металлов зона, в которой находятся валентные электроны, обычно заполнена частично или она перекрывается с ближайшей вакантной зоной. Для металлов они образуют **зону проводимости**.

Известно, что каждый атом кремния тетраэдрически окружен другими атомами. Каждый атом связан с четырьмя равноценными ковалентными связями с такими же атомами. Химические связи осуществляются гибридными орбиталями sp^3 -типа. В кристалле кремния, в отличие от металлов, расщепление электронных энергетических уровней имеет свою особенность.

При образовании кристаллической решетки из атомов с некоторого расстояния r происходит гибридизация орбиталей в тип sp^3 , что приводит к образованию единой sp^3 -гибридной валентной зоны. В одном моле кремния в этой зоне

максимально может быть $8N$ электронов. Все они вовлечены в образование химических связей между соседними атомами.

Другой характерной особенностью зонной теории кремния является то, что вакантная $4s$ -зона не перекрывается с валентной зоной при межатомном расстоянии r , а отделена от нее зоной запрещенных энергий (запрещенной зоной) ΔE . Электроны, находящиеся в валентной зоне, не могут участвовать в электрической проводимости, т.к. все они вовлечены в химическую связь. Для того чтобы кремний начал проводить электрический ток, необходимо перевести электроны в зону $4s$, т.е. сообщить им энергию, равную ΔE . Зона $4s$ называется зоной проводимости. Зона между валентной и зоной проводимости называется **запрещенной зоной** (рис. 6).

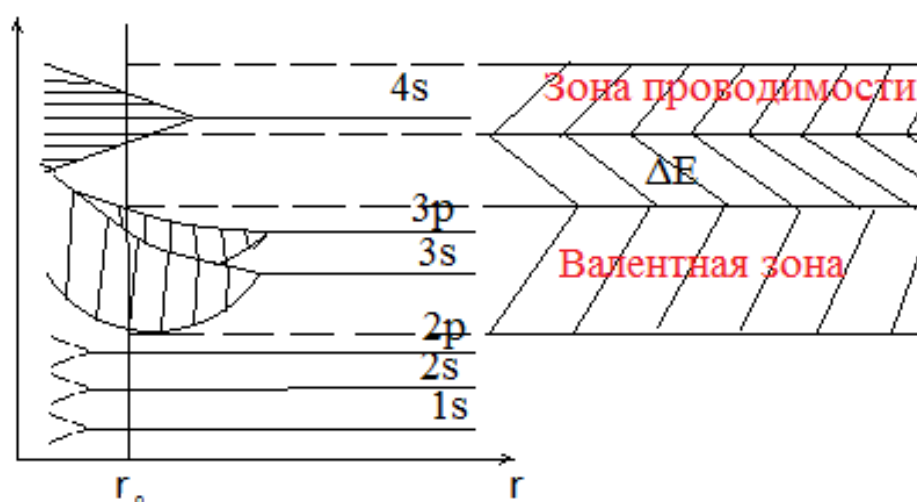


Рис. 6. Схема диаграммы молекулярных орбиталей полупроводников и изоляторов

Запрещенная зона является важнейшей характеристикой кристаллического вещества. В соответствии с ее шириной все вещества делятся на металлы, полупроводники и изоляторы.

Для металлов ширина запретной зоны равна нулю. Вещества, ширина запретной зоны для которых равна 0,1- 4,0 эВ, являются полупроводниками. Их электрическая проводимость при комнатной температуре невелика. При повышении температуры обычно часть электронов приобретает энергию, достаточную для преодоления запретной зоны, в результате чего начинает возрастать электрическая проводимость. Зависимость электрической проводимости от температуры принципиально отличается для металлов и полупроводников. Для металлов с ростом температуры электрическая проводимость снижается, а у полупроводников — повышается. Если ширина запретной зоны большая (выше 4эВ), то такие вещества называются изоляторами.

1.4. Аморфное состояние

Аморфные вещества отличаются от кристаллических веществ *изотропностью*, т.е. они *обладают одинаковыми значениями данного свойства при изменении в любом направлении внутри вещества*. Переход аморфного вещества в жидкое не сопровождается скачкообразными изменениями свойств – это второе свойство, которое отличает аморфное состояние твердого вещества от кристаллического состояния. Так, в отличие от кристаллического вещества, имеющего определенную температуру плавления $T_{пл}$, при которой происходит скачкообразное изменение свойств, *аморфное вещество характеризуется интервалом размягчения ($T_a - T_b$) и непрерывным изменением свойств*. Этот интервал в зависимости от природы вещества может иметь значение порядка десятков и даже сотен градусов ($^{\circ}C$) (рис. 7).

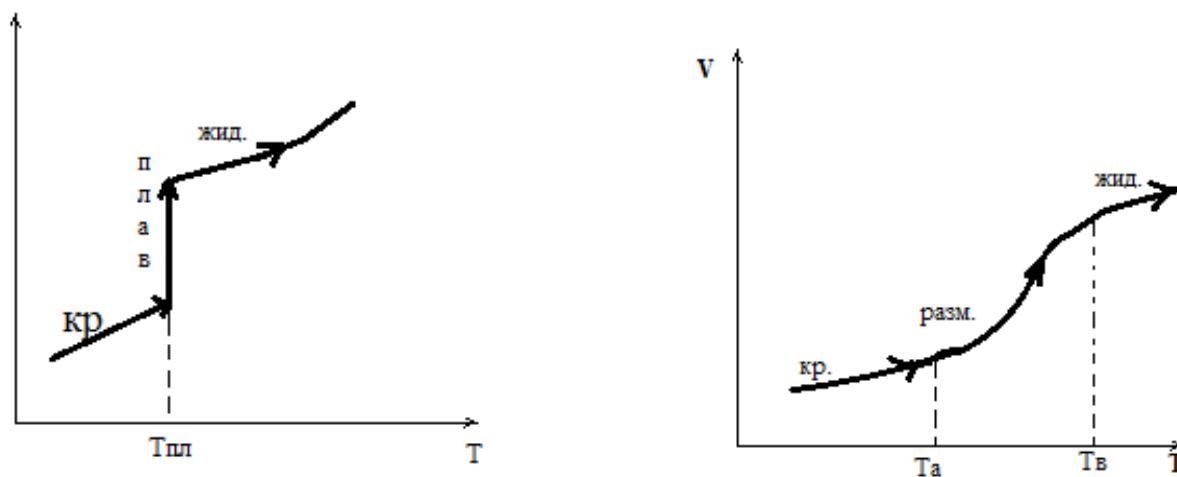


Рис. 7. Графики изменения температур плавления кристаллических и аморфных веществ

Аморфные тела менее устойчивы. Теплота образования аморфного вещества всегда меньше теплоты образования кристаллического (из одних и тех же исходных). Например, энтальпия образования аморфного B_2O_3 – 877 кДж/моль, а кристаллического B_2O_3 – 1273 кДж/моль. Небольшое отличие этих веществ указывает на незначительную разницу в структуре кристаллов и аморфных веществ. Часто аморфные и кристаллические формы – это различные состояния одного и того же вещества. Но вместе с тем многие аморфные вещества, в частности, большинство органических полимеров, закристаллизовать не удастся. Типичными аморфными телами являются силикаты стекла, поэтому часто аморфные состояния называют стеклообразными, понимая под стеклом аморфное вещество, т.е. без кристаллизации застывший расплав. Вследствие высокой вязкости стекол они сохраняются тысячелетиями без видимой кристаллизации в равновесии при $0^{\circ}C$.

Глава 2. ВОДА В ПРИРОДЕ

2.1. Жесткость воды. Определение жесткости природных вод

Жесткость воды - это совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней преимущественно катионов Ca^{2+} (кальциевая Ж. в.) и Mg^{2+} (магниевая Ж. в.). Один из возможных их источников – горные породы (известняки, доломиты), которые растворяются в результате контакта с природной водой. Сумма концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} называется общей жесткостью воды. Она складывается из карбонатной (временной, устраняемой кипячением) и некарбонатной (постоянной) жесткости. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов Ca и Mg [при кипячении они разлагаются на CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с выделением CO_2], вторая – наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов. Жесткость воды выражают в моль-экв/л: карбонатная жесткость отвечает той части катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в воде анионам HCO_3^- , некарбонатная - анионам SO_4^{2-} , NO_3^- и др. (1 ммоль- экв/л соответствует 20,04 мг/л катионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л катионов Mg^{2+}). В других странах для выражения жесткости часто используют градусы жесткости.

Жесткость воды обычно определяют титрованием раствором дигидрата ди-натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, трилоном Б) в щелочной среде.

$$J_{\text{экв}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16}$$

Жесткость воды колеблется в широких пределах: от 0,1-0,2 ммоль экв/л в реках и озерах, расположенных в зонах тайги и тундры, до 80-100 ммоль экв/л и более в подземных водах, морях и океанах. Различают воду мягкую (общая жесткость до 2 ммоль экв/л), средней жесткости (2-10 ммоль экв/л) и жесткую (более 10 ммоль экв/л).

В поверхностных водоисточниках, где преобладает, как правило, карбонатная жесткость (70-80% от общей), а магниевая жесткость обычно не превышает 30%, реже 60% от общей, наибольшее значение жесткость воды достигает в конце зимы, наименьшее – в период паводка. В подземных водах она более постоянна и меньше изменяется в течение года.

2.2. Умягчение и обессоливание воды

Для устранения жесткости или умягчения воды применяют специальные методы. Например, из реагентных методов наиболее распространен известково-содовый, который позволяет устранить карбонатную и некарбонатную жест-

кость воды. С помощью ионообменных методов умягчают воду с преобладающей некарбонатной жесткостью. (Na^+ -катионирование) или карбонатной (H^+ -катионирование). Комбинированием этих методов получают глубоко умягченную воду.

Осветление. Вода поверхностных (открытых) источников, как правило, содержит крупнодисперсные и коллоидные минеральные и органические примеси, обуславливающие ее цветность. Для их удаления воду обрабатывают коагулянтами [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , FeCl_3] и флокулянтами (полиакриламидом, активной H_2SiO_3 и др.). Образовавшуюся хлопьевидную массу, состоящую, в основном, из гидроксидов Al и Fe и примесей, выделяют из воды в отстойниках или специальных осветлителях (осадок в них поддерживается во взвешенном состоянии потоком поступающей снизу воды напорных или открытых фильтров и контактных осветлителей с загрузкой из зернистых материалов - кварцевый песок, дробленый антрацит, керамзит, шунгизит и др.), а также во флотаторах, гидроциклонах, намывных фильтрах. Для частичного удаления крупнодисперсных примесей и фитопланктона, образующегося при цветении водоемов, применяют сетчатые микрофильтры, плоские и барабанные сетки.

Обеззараживание. Наличие в воде болезнетворных микроорганизмов и вирусов делает ее непригодной для хозяйственно-питьевых нужд, а присутствие в воде некоторых видов микроорганизмов (например, нитчатых, зооглейных, сульфатовосстанавливающих бактерий, железобактерий) вызывает биологическое обрастание, а иногда и разрушение трубопроводов и оборудования. Наиболее распространено хлорирование воды жидким или газообразным Cl_2 , гипохлоритами - NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Хлор взаимодействует с водой с образованием HClO и HCl ; при $\text{pH} > 4$ свободный Cl_2 практически отсутствует, при $\text{pH} > 5,6$ HClO диссоциирует на H^+ и ClO^- . Бактерицидность недиссоциированной HClO в 70-80 раз больше, чем у ClO^- . При наличии в воде NH_3 , аммониевых солей или органических веществ, содержащих группы NH_2 —, Cl_2 , HClO и гипохлориты, происходит взаимодействие с ними, образуются неорганические и органические моно- и дихлорамины. Монохлорамины в 3-5 раз менее бактерицидны, чем дихлорамины, которые, в свою очередь, в 20-25 раз менее эффективны свободного Cl_2 . Бактерицидность хлораминов, образованных Cl_2 , HOCl , ClO^- , NH_3 или солями аммония, в 8-10 раз выше, чем бактерицидность хлорпроизводных органических аминов или иминов. Концентрацию свободного и связанного Cl_2 , необходимую для обеспечения заданного обеззараживающего эффекта, определяют по результатам пробного хлорирования. Для обеззараживания воды применяют также озон и УФ-облучение.

Стабилизация. Стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет отложения CaCO_3 . Показателем стабильности служит индекс насыщения 1л воды карбонатом Са, который рассчитывают по данным рН и титре обрабатываемой воды, а также концентрации катионов Ca^{2+} , общих щелочности и солесодержании.

Умягчение. Оно заключается в удалении из воды катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Реагентное умягчение основано на введении в воду веществ, обогащающих ее анионами CO_3^{2-} и OH^- , в результате чего образуются труднорастворимые CaCO_3 и Mg(OH)_2 , выделяемые из воды осаждением и фильтрованием. При обработке воды известью (гашеная известь Ca(OH)_2 или негашеная известь CaO) происходит декарбонизация – устранение карбонатной жесткости; снижается также щелочность воды. Известь связывает растворенный в воде CO_2 с образованием гидрокарбонатных ионов HCO_3^- , которые взаимодействуют с известью, превращаясь в карбонаты, выпадающие в осадок. Для устранения магнмевой карбонатной жесткости количество извести должно обеспечивать получение малорастворимой Mg(OH)_2 при одновременном эквивалентном выделении в осадок CaCO_3 . Предел умягчения воды известью определяется растворимостью CaCO_3 и Mg(OH)_2 . Воду обрабатывают известью и содой в тех случаях, когда Са и Мг присутствуют в воде не только в виде гидрокарбонатов, но и в виде хлоридов сульфатов, т.е. для устранения как карбонатной, так и некарбонатной жесткости.

Катионирование воды – пропускание ее через слой зернистого катионита. В результате ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} обмениваются на ионы катионита. Катионит, содержащий катионы Na^+ или NH_4^+ , H^+ , вытесняет поглощенные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Опреснение и обессоливание. Удаление солей из воды до предела, близкого к содержанию их в дистиллированной воде (доли или несколько мг/л), называется **обессоливанием**, а удаление солей до концентраций, допустимых при применении воды для питья (до 1 г/л), – **опреснением**.

Обессоливание дистилляцией основано на выпаривании воды с дальнейшей конденсацией пара. Испарители могут быть многоступенчатыми с использованием пара предыдущей ступени для испарения воды в последующей. Обессоливание и опреснение воды ионным обменом достигается путем последовательного фильтрования воды через зернистые слои H^+ -катионита и OH^- -анионита. При этом находящиеся в воде катионы и анионы заменяются соответственно на H^+ и OH^- , образующие молекулы H_2O . в случае фильтрования воды через H^+ – катионит и CO_2 , который образуется при взаимодействии ионов HCO_3^- и H^+ .

ГЛАВА 3. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Дисперсная система с частицами от 1 до 100 мкм, распределенных в той или иной среде, называется коллоидным раствором. Нуклеиновые кислоты, крахмал, гликоген, целлюлоза способны образовывать такие растворы. Изменение структуры и поглощающих свойств почв, выветривание пород, образование облаков и туманов тесно связаны с коллоидными системами. Можно сказать, что материальная основа современной цивилизации, существования человека и всего биологического мира связана с данными системами.

3.1. Общая характеристика коллоидных систем

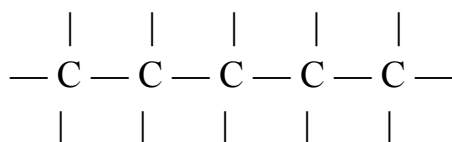
Газы, жидкости, растворы состоят из сравнительно небольших молекул, редко содержащих более 10-20 атомов. Между тем существует огромное количество систем, отдельные частицы которых включают много сотен и тысяч атомов и могут быть рассмотрены в микроскоп. Во многих случаях эти частицы представляют собой кристаллики или капельки жидкостей.

Кристаллические решетки по природе связей, соединяющих их структурные элементы, могут быть разделены на ионные (решетка NaCl), атомные (решетка алмаза), молекулярные (решетка антрацена Al_2O_3) и металлические (решетки Au, Ag). По своей структуре они относятся к трехмерным или слоистым решеткам. Так, например, в алмазе весь кристалл можно рассматривать как одну молекулу, в которой все атомы углерода связаны в пространственную сетку одинаковыми, тетраэдрически расположенными ковалентными связями $\text{C} - \text{C}$ (длиной $1,54 \text{ \AA}$). В слоистой решетке графита атомы углерода образуют плоскую, двухмерную шестиугольную сетку с расстояниями $\text{C} - \text{C}$ (длиной $1,42 \text{ \AA}$), тогда как плоскости отстоят на $3,42 \text{ \AA}$ и соединены лишь весьма слабыми связями. Как пример трехмерной сетки можно назвать кремнекислородные группировки в силикате, ультрамарине и двухмерной сетки — в смоле.

Для перечисленных кристаллических и аморфных структур первого типа характерно то обстоятельство, что они могут быть бесконечно продолжены в трех или двух измерениях и при достаточном числе атомов, естественно, образуют со средой поверхности раздела; в этом заключается первый основной способ образования крупных частиц.

Другим способом образования больших частиц является последовательное сочетание молекул в виде линейных структур, которые могут быть бесконечно продолжены лишь в одном измерении: например, цепные молекулы из сотен и

тысяч звеньев дает линейная последовательность атомов углерода, соединенных ковалентной связью, например, в полиэтилене



В состав цепей могут также входить атомы кислорода, азота, кремния и других элементов (например, в молекулах белков, эфиров целлюлозы, кремнийорганических полимеров и др.) Если свободные валентности углеродных атомов насыщены атомами водорода или одновалентными радикалами, то цепи могут развиваться лишь в одном измерении. Если атомы цепи связаны с многовалентными атомами или радикалами, тогда они переходят в структуры первого типа, обладающими поверхностями раздела.

Однако условия соединения молекул между собой зависят не только от химических свойств этих молекул, но и от свойств окружающей среды. Молекулы мочевины или сахара могут образовывать кристаллические решетки, но в воде они быстро распадаются из-за растворимости. Это происходит потому, что силы взаимодействия между молекулами в решетке слабее, чем взаимодействие отдельных молекул с водой. Если же эти соединения поместить, например, в бензол, то размеры кристалликов могут сохраниться достаточно крупными, т.к. растворения не происходит. Напротив, частицы антрацена в бензоле распадаются до молекул, а в воде остаются неизменными. Длинные цепные молекулы также могут образовывать в инертной среде кристаллические или аморфные частицы, тогда как в растворителе, например, в бензине, распадаются на отдельные молекулы, которые сохраняют, однако, в отличие от предыдущего случая, свои значительные размеры.

Таким образом, крупные частицы, состоящие из сотен или тысяч атомов или молекул, в зависимости от их химического строения и свойств среды могут относиться к структурам двух типов: 1) трехмерные или двухмерные структуры, для которых характерно наличие поверхностей раздела со средой, и 2) длинные цепные молекулы или макромолекулы.

Высокодисперсные системы, образованные такими частицами, называются коллоидными системами, а наука, изучающая физико-химические свойства и закономерности этих систем, – *коллоидной химией*.

3.2. Природа коллоидных систем

Коллоидная химия – это физическая химия гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных соединений. К коллоидным системам относятся два основных типа систем. Первому типу – гетерогенным высокодисперсным системам – соответствует первый указанный ранее тип укрупнения частиц пу-

тем образования трехмерных и двумерных структур в инертной среде. Он характеризуется наличием развитой поверхности раздела. Ввиду наличия частиц со свободной поверхностной энергией, коллоидные дисперсные системы являются термодинамически неустойчивыми, потому что стремление этой энергии к уменьшению приводит к агрегации частиц. Частицы не слипаются, т.е. системы оказываются агрегативно устойчивыми, лишь при условии, если на их поверхности за счет свободной поверхностной энергии адсорбируются молекулы или ионы третьего компонента системы или стабилизатора. Однако агрегативная устойчивость этих частиц имеет индуцированный характер, и по истечении достаточного промежутка времени процесс слипания неизбежно наступает. В этом смысле коллоидные системы являются необратимыми системами. Таким образом, коллоидные системы первого типа характеризуются как гетерогенные высокодисперсные системы, обладающие агрегативной устойчивостью только в присутствии стабилизатора.

Второй основной тип систем – высокомолекулярные системы — соответствует второму структурному типу укрупнения частиц, ведущему к образованию цепных макромолекул. Они дают при смешении с растворителем молекулярные растворы, подобные обычным растворам низкомолекулярных веществ, но с очень длинными ценными молекулами. Такие растворы относятся к однофазным (гомогенным) системам, как растворы сахара или мочевины, они образуются самопроизвольно, потому что сам процесс растворения идет с уменьшением свободной энергии и не требует наличия стабилизаторов. Растворы оказываются вполне устойчивыми, независимо от времени их существования. Они являются молекулярными, термодинамически равновесными и поэтому обратимыми системами. Вследствие большой длины молекулярных цепей, коллоидные системы второго типа по отдельным свойствам отличаются от растворов низкомолекулярных веществ. Таким образом, второй тип коллоидных систем относится к термодинамически обратимым молекулярным гомогенным системам.

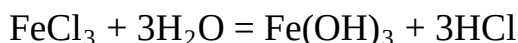
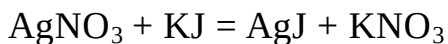
3.3. Методы получения коллоидных систем

Получение коллоидных систем в инертной, не растворяющей среде требует доведения вещества до определенной степени дисперсности и наличия стабилизатора. Первая задача может быть решена двумя путями — диспергированием более крупных частиц или конденсацией более мелких частиц.

Методы диспергирования технически осуществляются дроблением, измельчением, истиранием на дробилках, жерновах, шаровых и вибрационных мельницах и др. Очень тонкое измельчение (до 0,1 — 1 мкм) достигается на специальных коллоидных мельницах с узким зазором между быстро вращаю-

щимся ротором (10-20 тыс. об./мин) и неподвижным корпусом, причем частицы разрываются или истираются в зазоре. Диспергирование обычно ведут, добавляя стабилизирующие вещества, препятствующие слипанию раздробленных частиц. В природе коллоидные системы образуются преимущественно механическим диспергированием — при обвалах, выветривании, эрозии почв, замерзании воды в трещинах и др.

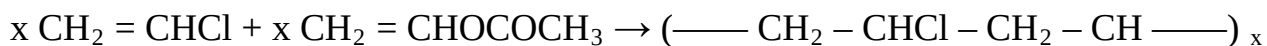
Методы конденсации (агрегации) основаны на переходе от молекулярных растворов к коллоидным системам путем перевода веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (восстановления, гидролиза, двойного обмена и др.) с последующей агрегацией и рекристаллизацией нерастворимых частиц, причем стабилизаторами являются химические вещества, присутствующие в среде. Например, для получения коллоидных растворов иодида серебра или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ используются соответственно реакции

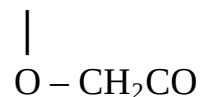


Эти методы непосредственно связаны с возникновением новой фазы. Рост частиц происходит на существующих или вносимых в систему центрах или зародышах кристаллизации, например, пылинках, небольших добавках готового золя и др. При большом числе центров роста частиц получают более высокодисперсные системы, чем при малом числе зародышей.

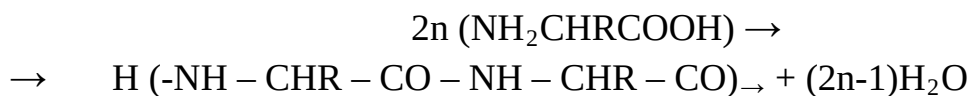
При **конденсации** слипание частиц или соединение молекул происходит случайным, неупорядоченным образом, вследствие чего частицы вначале получают аморфными, но затем в некоторых случаях они переходят в кристаллическое состояние. В природе туманы и облака образуются при конденсации водяных паров в атмосфере.

Высокомолекулярные вещества из низкомолекулярных веществ получают двумя методами: **полимеризацией** и **поликонденсацией**. Молекулы исходных низкомолекулярных веществ, образующих полимер, называются мономерами, а в составе длинной цепной молекулы или макромолекулы полимера они часто называются звеньями цепи; их число в макромолекуле, которое может достигать нескольких тысяч, называется **степенью полимеризации**. **Полимеризацией** называется соединение молекул низкомолекулярных веществ (мономеров) без изменения элементарного состава полимера по сравнению с исходными веществами, например, поливинилхлорид — $(\text{CH}_2 - \text{CHCl})_n$ — образуется путем полимеризации n молекул винилхлорида $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ за счет разрыва двойных связей. Продукты полимеризации разнородных мономеров называются **сополимерами**, например, сополимер винилхлорида и винилацетата:





Поликонденсацией называется образование полимера из мономера с отщеплением воды, спирта или других низкомолекулярных веществ, вследствие чего по элементарному составу продукт поликонденсации отличается от исходных веществ. Например, белки образуются путем поликонденсации аминокислот:



Таким образом, одновременно с продуктом поликонденсации всегда появляется низкомолекулярное вещество.

3.4. Основные виды коллоидных систем

Коллоидные системы различаются по химическому составу и структуре частиц или макромолекул и по составу среды.

Гетерогенные высокодисперсные коллоидные системы в большинстве случаев существуют в виде дисперсий трехмерных и двухмерных структур, как аморфных, включая жидкости, так и относящихся к различным кристаллическим решеткам: ионной, атомной, молекулярной или металлической. Дисперсионной средой обычно является нерастворяющая жидкость, реже газы. Наличие высоко развитой поверхности раздела – наиболее характерная черта, общая для всех коллоидных систем этого рода.

Коллоидные дисперсные системы твердых частичек в воде называются гидрозолями, в органических, при низкой дисперсности – суспензиями (табл. 1).

Таблица 1

Примеры некоторых гидрозолей

Вещество	Гидрозоль
Неметаллы	Au; Ag; Pt; Cu; Hg.
Оксиды	S; P.
Металлы	V ₅ O ₅ ; Cr ₂ O ₃ ; WO ₃ ; MoO ₃ ; SiO ₂ .
Гидроксиды	Fe(OH) ₃ ; Al(OH) ₃ .
Сульфиды	As ₂ S ₃ ; Sb ₂ S ₃ ; CuS; HgS.
Соли	AgJ, AgBr, берлинская лазурь.
Полимеры	Натуральные и синтетические латексы, дисперсии нитроцеллюлозы в воде, желатины в спирте и др.

Дисперсии жидкостей в жидкостях называются эмульсиями, а газов в жидкостях — пенами; дисперсии твердых и жидких частиц в газах называются аэрозолями.

3.5. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

3.5.1. Броуновское движение

Коллоидные системы по молекулярно-кинетическим свойствам принципиально не отличаются от обычных растворов. Все молекулы и взвешенные в растворе частицы находятся в постоянном беспорядочном тепловом движении. Сталкиваясь между собой, частицы и молекулы обмениваются своим количеством движения и в результате средняя кинетическая энергия каждой из частиц рассчитывается по формуле:

$$mv^2/2 = 3/2 RT;$$

где R – константа Больцмана, которая устанавливается одинаковой, независимо от их размера. Однако, если для молекул газов средние скорости движения измеряются сотнями метров в секунду, то для частиц размером в 3-5 мкм, они составляют доли миллиметра в секунду. Еще в 1827 г. английский ботаник Броун заметил, что микроскопические частицы пыльцы растений находятся в воде в непрерывном хаотическом движении, и по его имени это движение называется броуновским. Оно хорошо заметно и в протоплазме клеток. Частицы коллоидных систем совершают поступательное и вращательное броуновское движение.

3.5.2. Диффузия

Вследствие молекулярно-кинетического движения частицы испытывают случайные смещения, при которых они перемещаются, например, вверх и вниз. Однако, если в растворе распределение частиц растворенного вещества неравномерно, например, содержание их у дна сосуда больше, чем в обратном направлении, то частицы будут передвигаться снизу вверх. Такой процесс самопроизвольного выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора под влиянием теплового или броуновского движения называется **диффузией**. Процесс является общим как для растворов низкомолекулярных веществ, так и для коллоидных растворов. Поскольку равномерное распределение вещества в растворе наиболее вероятно в термодинамическом отношении, то процесс диффузии идет с увеличением энтропии и является самопроизвольным.

3.5.3. Осмотическое давление

Допустим, что коллоидный раствор и чистая жидкость разделены мембраной, проницаемой только для молекул жидкости, но непроницаемой для коллоидных частиц. Этот случай имеет важное значение не только в коллоидной химии, но и в физиологии, так как в любом организме большую роль играют различные полупроницаемые мембраны. Ввиду того, что наличие полупроницаемой мембраны ограничивает свободное передвижение коллоидных частиц в сторону чистой жидкости, различие в концентрации раствора по обе стороны мембраны не может выравниваться в процессе свободной диффузии. Для того чтобы выравнивать концентрации в системах, необходимо приложить к раствору избыточное давление, которое и называется **осмотическим давлением** раствора. Когда раствор и растворитель разделены полупроницаемой мембраной, то растворитель переходит в раствор до тех пор, пока этот переход не компенсируется встречно направленным и возросшим, вследствие перехода части растворителя, гидростатическим давлением со стороны раствора, равным осмотическому давлению раствора.

В состоянии равновесия осмотическое давление $P_{осм}$ раствора равно по закону Вант-Гоффа:

$$P_{осм} = RTm/MV \quad \text{или} \quad P_{осм} = C_m RT,$$

где m – масса растворенного вещества; M – молекулярная масса растворенного вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К, V – объем раствора, C_m – молярная концентрация раствора.

Уравнение Вант-Гоффа позволяет вычислить молекулярную массу M растворенного вещества по осмотическому давлению его раствора. Уравнение Вант-Гоффа применимо лишь к разбавленным растворам. Экспериментально осмотическое давление измеряют в приборах, которые называются осмометрами. Полупроницаемая мембрана изготавливается из целлофана или коллодия. Область применения осмотических измерений ограничена веществами с молекулярной массой от 10 тыс. до 300-500 тыс. и лишь при особых условиях — до 1 млн, что включает, однако, ряд таких важных веществ, как белки, каучуки, многие красители и др.

Осмотические явления играют важную роль в жизнедеятельности живых клеток. Величина осмотического давления клеток многих растений составляет 5-20 атм, а семян — до 50 атм, что имеет большое значение для всасывания ими воды. Осмотическое давление крови человека составляет 7,6 — 7,9 атм (что приближенно соответствует осмотическому давлению 0,9%-ного раствора поваренной соли), но разность между осмотическим давлением крови и лимфы, имеющая значение для перехода воды между ними, составляет лишь 0,03-0,04 атм;

эта разность называется осмотическим давлением крови и определяется белковыми компонентами плазмы крови. По отношению к внутренним жидкостям организма, омывающим клетки, последние обладают лишь незначительно повышенным или равным осмотическим давлением (растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изоосмотическими*, или *изотоническими*). Изменяя осмотическое давление внешней жидкости, можно вызвать набухание (*плазмолиз*) или сжатие (*гемолиз*) внутреннего содержимого клетки; в изотонических растворах объем клетки остается неизменным, что и используется для измерения осмотического давления клеток. Накопление растворенных веществ и изменение осмотического давления клеток определяются процессами обмена веществ. Распределение веществ между клеткой и средой, благодаря сопряженным химическим реакциям, может значительно отличаться от равновесного состояния. Осмотическое давление в организмах является стационарным состоянием, а не истинным термодинамическим равновесием.

3.5.4. Диализ и ультрафильтрация

Полупроницаемые мембраны используются в коллоидной химии не только для измерения осмотического давления, но и для очистки коллоидных растворов путем диализа и ультрафильтрации. *Диализ* заключается в том, что коллоидный раствор помещают внутри мешочка или гильзы из целлофана, коллодия, пергамента или другого аналогичного материала, которые снаружи омываются часто сменяемой или проточной водой. Мембрана непроницаема для коллоидных частиц, а низкомолекулярные вещества (электролиты, органические вещества) постепенно диффундируют в воду. В результате происходит очистка коллоидного раствора. Степень очистки ограничивается устойчивостью коллоидных частиц или процессами их гидролиза при удалении электролитов. Значительного ускорения удаления электролитов из коллоидного раствора добиваются, помещая его в постоянное электрическое поле (при падении потенциала 20-50 в/см и выше) между двумя электродами, отделенными от коллоидного раствора с обеих сторон полупроницаемыми мембранами. Через электродные пространства непрерывно протекает дистиллированная вода. Этот процесс называется *электродиализом*. Он позволяет в десятки раз ускорить очистку коллоидного раствора от электролитов. *Ультрафильтрацией* называется фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемые мембраны, которые укрепляются на твердой пористой подкладке и в специальных ультрафильтрах. При ультрафильтрации низкомолекулярные электролиты и органические вещества, содержащиеся в коллоидном растворе, отделяются гораздо скорее, чем при диализе. Периодически разбавляя дистиллированной водой коллоидный раствор, можно

при ультрафильтрации добиться значительной очистки раствора и на конечной стадии отсасыванием дисперсионной среды достичь концентрирования коллоидного раствора. С помощью ультрафильтрации были определены размеры некоторых вирусов и бактериофагов.

3.5.5. Высаливание

В растворе недиссоциирующего вещества между молекулами растворенного вещества (например, анилина) и полярными молекулами воды наступает при данной температуре равновесие. При введении в этот раствор кристаллов ионного типа (NaCl) происходит их растворение в воде с образованием гидратированных ионов, связывающих значительное количество воды и тем самым нарушающих ранее установившееся равновесие между водой и анилином. В результате уменьшается количество свободной воды, анилин выпадает из раствора в виде отдельных капель или слоя. Аналогичным образом понижается растворимость газов, например в концентрированных солевых растворах. Это явление, получившее название *высаливания*, используется в технике и в лабораторной практике.

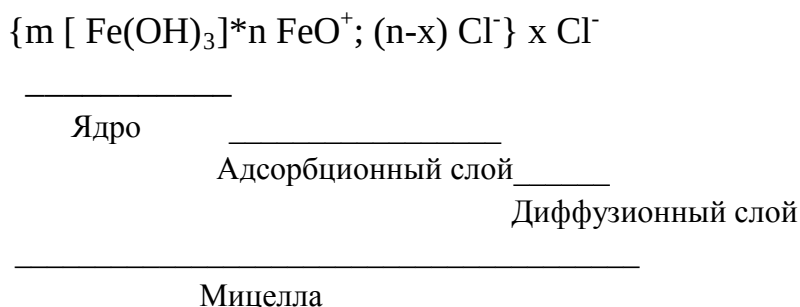
3.6. Специфические оптические свойства коллоидных растворов

Для коллоидных растворов характерна оптическая неоднородность. Коллоидные частички обладают свойством рассеивать во всех направлениях падающие на них лучи света. Путь светового луча внутри раствора при наблюдении сбоку обозначается в виде светлой полосы, как путь луча, проходящего сквозь щель в ставне в затемненную комнату. Это явление известно под названием *эффекта Тиндаля*. Им пользуются для отличия коллоидных растворов от истинных, так как последние являются «оптически пустыми», потому что их мелкие частицы не рассеивают свет. Оптические свойства дисперсных систем используются на практике для изучения их структуры, определения размеров, формы частиц и их концентрации. Все эти определения основаны на соизмеримости электромагнитной световой волны с размерами коллоидных частиц. Так как коллоидные частицы значительно меньше длины волны, они рассеивают свет вследствие его дифракции в микрогетерогенной дисперсной системе.

3.7. Строение коллоидной частицы

Частица суспензоида (мицелла) имеет сложное строение. В основе ее лежит нерастворимое в данной дисперсионной среде ядро. Обычно ядро – это микрокристалл или агрегат из микрокристаллов. Поверхность ядра за счет свободной межфазной энергии адсорбирует из окружающей среды ионы в соответствии с

правилом Фаянса, т.е. «на поверхности ядра лиофобной мицеллы адсорбируются преимущественно те ионы, которые имеют с ядром общие химические элементы или обладают изоморфизмом с кристаллической решеткой ядра». Эти ионы называются **потенциалообразующими**, так как сообщают частице определенный заряд. При адсорбции ионов снижается свободная межфазная энергия, что приводит систему в устойчивое состояние. В результате ядро коллоидной частицы оказывается окруженным двойным электрическим слоем. Протиоионы, расположенные в непосредственной близости от ядра, образуют адсорбционный слой. На более далеком расстоянии от ядра расположены остальные протиоионы, которые представляют диффузионный слой. Между протиоионами адсорбционного и диффузионного слоев устанавливается подвижное равновесие. Коллоидное ядро вместе со слоями окружающих ионов и протиоионов и составляет коллоидную частицу. Коллоидная частица вместе с диффузионным слоем составляет мицеллу. Например, золь гидроксида железа (III) можно представить следующим образом. Потенциалоопределяющим ионом будет хлорокисл железа (III), образующийся по реакции: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{FeOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Хлорокисл железа диссоциирует по уравнению: $\text{FeOCl} \leftrightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$. В результате образуется мицелла:



3.8. Разрушение дисперсных систем

Наличие в коллоидных системах большой межфазной свободной энергии вследствие развитой поверхности раздела обуславливает малую устойчивость этих систем. Разрушение подобной дисперсной системы может произойти при изменении внешних условий, например при нагревании, замораживании, действии электрических полей, жестких лучей, механического и химического воздействия. Эти изменения приводят к укрупнению частиц. Процесс укрупнения коллоидных частиц, приводящий к уменьшению степени дисперсности диспергированного вещества, называется **коагуляцией**. В практике очистки природных и сточных вод от коллоидов применяется химический метод коагулирования, основанный на введении в систему электролита. Все электролиты вызывают коагуляцию. Вещество, коагулирующее дисперсную фазу коллоидной си-

стемы, называется **коагулянтом**, а ион, вызывающий этот процесс, – **коагулятором**. Минимальное количество электролита, вызывающее появление хлопьев, называется **порогом коагуляции**. Оно выражается в моль/л и соответствует сжатию двойного электрического слоя до той степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания. **Коагулирующее действие иона коагулятора тем больше, чем больше его валентность** (правило Шульце-Гарди).

Коагуляция наблюдается при механическом перемешивании коллоидных систем, при перекачке через трубопроводы, при всасывании через распределительные устройства и т.д. Причина коагуляции обусловлена временным нарушением адсорбционного равновесия стабилизатора у поверхности коллоидных частиц. Это способствует сближению частиц на расстояние, где уже действуют силы Ван-дер-Ваальса.

Коагуляция при разбавлении коллоидной системы или концентрировании золь может быть объяснена десорбцией стабилизирующего электролита с коллоидной частицы. Нарушение двойного электрического слоя способствует уменьшению энергетического барьера между частицами, что приводит к их слипанию.

Коагулирование при нагревании можно объяснить возрастанием броуновского движения, приводящего к процессу десорбции стабилизатора с коллоидной частицы А.

При разбавлении коллоидной системы технической водой, содержащей электролиты, коагуляция системы может произойти и под действием электролита.

При замораживании, по Люттермозеру, причиной коагуляции гидрозоля является отнятие воды от дисперсной фазы вымораживанием. Коагулирование успешно протекает при замораживании всей массы золя. В случае увеличения объема в замороженной системе развиваются большие давления. Спрессованные частички дисперсной фазы приходят друг к другу и слипаются. Зигмонди установил, что коллоидная дисперсная система при замораживании тем более стойкая, чем она более устойчива к воздействию электролитов.

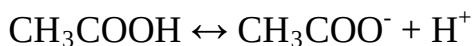
Коагуляция – обратимый процесс, и при определенных условиях в системе устанавливается динамическое равновесие (золь ↔ агрегаты), которое мешает идти процессу коагуляции до конца.

Коагуляция осложняется обратным процессом – процессом **пептизации** или дезагрегации, т.е. переходом коагулянта в золь. Этот процесс протекает самопроизвольно без затраты энергии на увеличение поверхности раздела фаз. Пептизация более вероятна в свежесозданных системах и зависит от лиофобности

осажденного золя. Чем выше лиофобность, тем больше способность к дезагрегации.

ГЛАВА 4. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ДИССОЦИИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

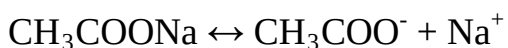
Если в раствор, содержащий слабый электролит, ввести другой электролит, имеющий с первым общий ион, то степень диссоциации первоначально взятого электролита становится еще меньше. Например, уксусная кислота слабая и степень ее диссоциации $\alpha = 0,04$ или 4%. Она диссоциирует на ионы:



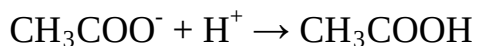
константа диссоциации может быть записана

$$K_d = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{const}; T = \text{const}$$

Если к раствору CH_3COOH прилить ее соль — ацетат натрия CH_3COONa , то концентрация ионов водорода резко понизится, т.к. соли слабых кислот диссоциируют лучше, и в растворе появится большое количество ионов CH_3COO^- :

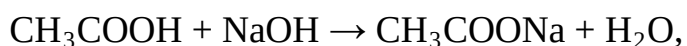


При неизменной константе диссоциации CH_3COOH в числителе увеличится концентрация ионов CH_3COO^- и ионы водорода будут с ними образовывать недиссоциированные молекулы:



Следовательно, степень диссоциации кислоты понизится. Такое смещение равновесия используется при создании «буферных растворов», которые при добавлении к ним щелочи длительное время поддерживают постоянную концентрацию ионов H^+ за счет обратного смещения равновесия.

Буферное действие ацетатного буферного раствора можно представить следующим образом: при добавлении щелочи произойдет реакция



суть которой заключается в соединении ионов H^+ и OH^- — $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Концентрация CH_3COOH при этом уменьшается, а соли CH_3COONa возрастает.

Введение сильной кислоты HCl в ацетатную буферную смесь приведет к реакции[^] $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$,

сильная кислота всегда вытесняет слабую из раствора ее соли, или в ионном виде

$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$, т.е. будет увеличиваться концентрация уксусной кислоты и уменьшаться концентрация CH_3COONa .

Концентрация ионов водорода в буферном растворе слабой кислоты и ее соли равна: $[\text{H}^+] = K_d [\text{кислота}]/[\text{соль}]$, где K_d — константа диссоциации кислоты;

[кислота] — концентрация кислоты в буферной смеси; [соль] — концентрация соли.

Если соль не полностью диссоциирована, то $[H^+] = K_d [кислота] / [соль] \alpha$;
где α — степень диссоциации соли.

Аналогичный процесс буферного действия будет наблюдаться в случае аммонийной буферной смеси ($NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$) –

$$[OH^-] = K_d [основание] / [соль];$$

где K_d — константа диссоциации основания.

Буферным действием могут обладать также смеси солей, из которых одна вследствие гидролиза показывает более щелочную реакцию, другая — более кислую (табл. 2).

Таблица 2

Примеры буферных растворов

Название	Состав	pH
Формиатный	$HCOOH + HCOONa$	3,7
Бензоатный	$C_6H_5COOH + NaC_6H_4COONa$	4,2
Ацетатный	$CH_3COOH + CH_3COONa$	4,7
Фосфатный	$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	6,8
Аммонийный	$NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$	9,2

Буферные растворы различаются по способности оказывать сопротивляющее действие растворам сильных кислот и щелочей. Если pH одного буферного раствора изменяется при добавлении, например сильной кислоты, меньше, чем другого буфера при добавлении того же количества кислоты, то говорят, что первый раствор обладает большей буферной емкостью. **Количественно буферную емкость оценивают числом эквивалентов сильной кислоты или сильной щелочи, добавление которых к 1 л буферной смеси вызывает изменение pH на единицу.** Разбавление буферной смеси не сопровождается заметным изменением pH, т.к. при разбавлении одновременно происходят два противоположно действующих процесса:

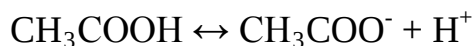
*Разбавление приводит к увеличению концентрации кислоты (или щелочи в щелочном буфере) из-за увеличения степени диссоциации.

*Разбавление влечет за собой уменьшение концентрации соли.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислить pH раствора уксусной кислоты молярной концентрации 0,1 моль / л, если степень диссоциации CH_3COOH в этом растворе 1,3%.

Решение. Решение основано на формуле $C_{\text{ион}} = C\alpha r$, где $C_{\text{ион}}$ — концентрация иона в растворе, C — молярная концентрация электролита, моль/л; α — степень диссоциации; r — число данных ионов.



$$[\text{H}^+] = 0,1 * 0,013 = 1,3 * 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

Вычисляем pH

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,3 * 10^{-3}) = -(0,1139 - 3) = 2,89.$$

Пример 2. Вычислить молекулярную концентрацию ионов OH^- в аммонийном буферном растворе при $\text{pH} = 9,37$

Решение: $\text{pOH} = 14 - 9,37 = 4,63$ $\lg[\text{OH}^-] = -4,63 = 5,37$; $[\text{OH}^-] = 2,34 * 10^{-5}$ моль/л

Пример 3. Определить pH раствора, составленного сливанием 20 мл 0,05м раствора CH_3COONa . $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 * 10^{-5}$. Диссоциацию соли считать полной.

Решение: Определяем концентрацию кислоты и соли в буферном растворе

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,05 * 20 / 20 + 30 \quad [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,1 * 30 / 20 + 30$$

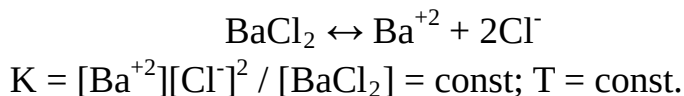
$[\text{H}^+] = K_k [\text{кислота}] / [\text{соль}]$; $[\text{H}^+] = 1,8 * 10^{-5} * (0,05 * 20 / 0,1 * 30) = 0,6 * 10^{-5}$ моль/л. Т.к. концентрация ионов водорода определяется отношением концентраций двух компонентов, то истинные величины концентраций можно заменить пропорциональными величинами, т.е. произведением молярной концентрации эквивалента исходного раствора на взятый объем:

$$\text{pH} = -\lg(6 * 10^{-6}) = -(0,7782 - 6) = 5,22$$

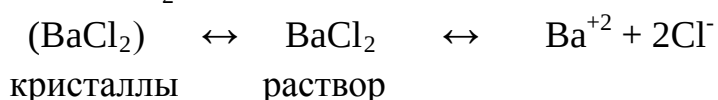
ГЛАВА 5. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Накопление недиссоциированных молекул в результате смещения равновесия может привести к насыщению раствора и выпадению осадка.

Рассмотрим раствор BaCl_2 , по концентрации близкий к насыщению. Допустим обратимость диссоциации



Добавим раствор концентрированной соляной кислоты, которая диссоциирует по уравнению $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Увеличение концентрации ионов Cl^- сместит равновесие диссоциации BaCl_2 , раствор делается насыщенным и начнут выпадать кристаллы BaCl_2



Для насыщенного раствора концентрация BaCl_2 будет постоянной при данной температуре и вместо константы диссоциации можно записать «произведение растворимости»- $\text{ПР} = [\text{Ba}^{+2}][\text{Cl}^-]^2 = \text{const}; T = \text{const}$. Чем меньше произведение растворимости, тем труднее данная соль растворима в воде.

Произведение растворимости применяется для малорастворимых электролитов, т.е. таких электролитов, концентрация насыщенных растворов которых незначительна. Обычно при характеристике малорастворимого электролита указывают или его растворимость, или произведение растворимости при данной температуре, т.к. между этими величинами существует тесная связь. Зная концентрации ионов малорастворимого электролита в растворе, можно ориентировочно оценить, выпадает ли в данных условиях осадок. Для этого необходимо рассчитать произведение растворимости и полученную величину сравнить со справочной (табличной). Осадок выпадает, если полученная величина ПР превышает табличную (табл. 3).

Таблица 3

Произведение растворимости некоторых электролитов при 298К

Электролит	ПР	Электролит	ПР	Электролит	ПР
CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	BaSO_4	$1,08 \cdot 10^{-10}$	Hg_2Cl_2	$3,5 \cdot 10^{-18}$
PbSO_4	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$	CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$
CaCO_3	$9,3 \cdot 10^{-9}$	AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	Ag_2S	$5,7 \cdot 10^{-51}$
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	Bi_2S_3	$7,1 \cdot 10^{-61}$

При увеличении концентрации одного из ионов малорастворимого электролита концентрация второго иона уменьшается. Поэтому, если в раствор малорастворимого электролита внести какой-нибудь хорошо растворимый сильный

электролит, содержащий одноименный ион, то растворимость малорастворимого электролита уменьшается. Например, при добавлении Na_2CO_3 в раствор CaCO_3 повысится концентрация иона CO_3^{-2} и поэтому уменьшится концентрация иона Ca^{+2} и соответственно снизится растворимость CaCO_3 . Таким методом можно осаждавать из раствора малорастворимые электролиты. Зная произведение растворимости электролита, можно вычислить его растворимость в молях на литр и в граммах на литр.

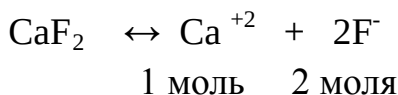
а) растворимость CaCO_3 – двухионного электролита $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$

Если обозначим растворимость CaCO_3 через S моль/л (молярная растворимость), тогда концентрация каждого из ионов будет равна той же величине S моль/л, а произведение растворимости, выраженное через S , составит $\text{ПР} = S^2$ или $S = \sqrt{\text{ПР}}$

В таком случае $S = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Такова же молярная растворимость CaCO_3 , а растворимость в граммах на литр составит $100 \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 6,9 \cdot 10^{-3}$ г/л

б) растворимость CaF_2 – трехионного электролита.

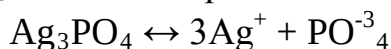
Соотношение между молярной растворимостью S и произведением растворимости имеет более сложный вид



$$[\text{Ca}^{+2}] = S \text{ моль/л; } [\text{F}^-] = 2S \text{ моль/л}$$

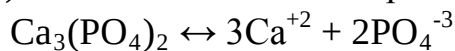
$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{+2}][\text{F}^-]^2 = S (2S)^2 = 4 S^3$$

в) растворимость Ag_3PO_4 — четырехионного электролита



$$\text{ПР} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$$

г) растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — пятиионного электролита



$$\text{ПР} = (3S)^3 (2S)^2 = 108S^5$$

Решение типовой задачи

Пример. Вычислить растворимость (в моль/л; в г/л) и молярные концентрации ионов в растворе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{ПР} = 6 \cdot 10^{-39}$)

Решение $\text{ПР} = 108 \cdot S^5 = 6 \cdot 10^{-39}$; где S — растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ моль/л

$$S = \sqrt[5]{\text{ПР}/108} = \sqrt[5]{6 \cdot 10^{-39} / 108} = \sqrt[5]{0,555} = 0,89 \cdot 10^{-8}$$

$$M = 310 \text{ г/моль} \quad S = 310 \cdot 0,89 \cdot 10^{-8} = 2,76 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = 3 \cdot 0,89 \cdot 10^{-8} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$[\text{PO}_4^{-3}] = 2 \cdot 0,89 \cdot 10^{-8} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

ГЛАВА 6. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Строго говоря, закон действующих масс применим лишь к идеальным газам и идеальным растворам, поскольку не учитывает действие силовых полей частиц. Опыт показывает, что он применим к растворам неэлектролитов и разбавленным растворам слабых электролитов. Так, например, константа ионизации уксусной кислоты при изменении концентрации остается постоянной. Но даже для очень разбавленных растворов сильных электролитов выражение для константы диссоциации неприменимо, константа ионизации зависит от концентрации:

$$K = f(c)$$

Особенности сильных электролитов обусловлены тем, что ионы в растворе взаимодействуют друг с другом благодаря наличию значительных электростатических сил, действующих между ними. Это взаимодействие усиливается с ростом концентрации, т.е. с уменьшением расстояния между ионами. При этом каждый ион в растворе окружается ионами противоположного заряда, а ионы одноименного знака располагаются дальше. В системе создаются условия для равномерного размещения ионов подобно их положению в кристаллах, но на более удаленном друг от друга расстоянии. При этом ионы сольватируются, что также отражается на их свойствах и свойствах растворителя. Такое взаимодействие ионов растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя отражается на скорости их движения в электростатическом поле. В растворах сильных электролитов при повышенных концентрациях может происходить ассоциация ионов. Так, в водных растворах, например, установлено образование ионов BaCl^+ , AgCl_2^- , LiCl_2^- и др. При разбавлении раствора эти частицы диссоциируют. Поэтому с повышением концентрации растворов сильных электролитов даже при полной их диссоциации свойства раствора изменяются аналогично тому, как если бы при этом уменьшалась степень диссоциации электролита. Все указанные изменения не связаны с изменением истинной степени диссоциации, как это имеет место у слабых электролитов, а обусловлены проявлением степени диссоциации. Поэтому уравнение закона действия масс при подстановке в него истинных концентраций неприменимо для растворов сильных электролитов.

Учет влияния на свойства растворов всех видов взаимодействий ионов и молекул оказался очень сложным и не всегда практически осуществимым. Поэтому для количественного описания свойств растворов электролитов было признано необходимым сохранить все общие закономерности, применяемые к идеальным растворам, но вместо входящей в них концентрации компонента ввести новую величину — активную концентрацию, или активность, формально заменяющую концентрацию. Активность связана с концентрацией следующим соотношением:

$$a = f c,$$

где f — коэффициент активности. Она формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отличию его свойств от свойств идеального раствора. Т.к. коэффициенты активности учитывают также степень диссоциации электролита в растворе, их применяют и при описании свойств растворов слабых электролитов. Коэффициенты активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо свойство раствора (например, электропроводность, температуру кипения или замерзания) и определяют коэффициент активности как частное от деления экспериментально полученной величины на теоретически рассчитанную по законам идеальных растворов.

$$f = \text{экспериментальная величина} / \text{теоретическая величина}$$

Числитель и знаменатель имеют одну и ту же размерность, поэтому коэффициент активности — безразмерная величина, а активность электролита в растворе имеет ту же размерность, что и его концентрация. Приведенный метод позволяет определить лишь значения средних коэффициентов активности электролита. В настоящее время не существует экспериментальных методов определения коэффициентов активности отдельных ионов. При необходимости расчета этих величин обычно принимают, что средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее арифметическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита $A_n B_m$



$$f_{\pm} = \sqrt[n+m]{f^{+n} A^{m+} f^{m-} B^{n-}}$$

Например для раствора KCl: $KCl \leftrightarrow K^+ + Cl^-$; $f_{\pm} = \sqrt{f_{K^+} f_{Cl^-}}$

для раствора $Al_2(SO_4)_3$: $Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Al^{+3} + 3SO_4^{-2}$;

$$f_{\pm} = \sqrt[5]{f_{Al^{+3}}^2 f_{SO_4^{-2}}^3}$$

Коэффициенты активности зависят от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации раствора, а также от температуры. Коэффициенты активности меняются в очень широких пределах: в области разбавленных растворов они стремятся к единице, в то время как в области высококонцентрированных растворов они могут достигать единиц, десятков и даже сотен. Например, для $CaCl_2$ при $C_m = 0,001 \text{ моль/1000г } H_2O$ $f = 0,840$;

$C_m = 5 \text{ моль/1000г } H_2O = 5,89$; $C_m = 10 \text{ моль/1000г } = 43$.

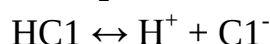
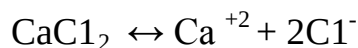
В области разбавленных растворов (ниже 0,1 моль/л) коэффициенты активности зависят, главным образом, от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ. Например, при концентрации 0,001 моль/1000г H_2O коэффициенты активности составляют для NaCl — 0,965; KCl — 0,966; NaOH — 0,966; HCl — 0,966; H_2SO_4 — 0,830; $CaCl_2$ — 0,840. Эта закономерность известна в теории растворов под названием

«правила ионной силы». Согласно этому правилу ионы *одинаковой зарядности независимо от их природы в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. Ионной силой раствора называется полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:* $J = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$

Пример типового расчета ионной силы электролита

Пример. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль/л CaCl_2 и 0,01 моль/л HCl .

Решение. Диссоциация этих электролитов протекает практически полностью по следующим уравнениям:



Ионная сила раствора будет равна

$$J = \frac{1}{2} (C_{\text{Ca}^{+2}} * Z_{\text{Ca}^{+2}}^2 + C_{\text{Cl}^-} * Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{H}^+} * Z_{\text{H}^+}^2) = \frac{1}{2} [0,01 * 2^2 + (0,01 * 2 + 0,01) * 1^2 + 0,01 * 1^2] = 0,04$$

Правило ионной силы позволяет рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в разбавленных растворах. Коэффициенты активности ионов уменьшаются с увеличением ионной силы растворов и заряда ионов (Табл.4).

Таблица 4

Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 298К

Ионы	Коэффициент активности при ионной силе					
	0	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,8
Двухзарядные	0,77	0,58	0,5	0,4	0,36	0,3
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Для растворов CaCl_2 и HCl методом экстраполяции находим, что коэффициент активности ионов Ca^{+2} 0,43, а ионов Cl^- 0,86

$$a_{\text{Ca}^{+2}} = C_{\text{Ca}^{+2}} * f_{\text{Ca}^{+2}} = 0,01 * 0,43 = 0,0043 \text{ моль/л}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} * f_{\text{Cl}^-} = (0,02 + 0,01) * 0,86 = 0,0258 \text{ моль/л}$$

Средний коэффициент активности CaCl_2 будет равен

$$f_{\pm} = \sqrt[3]{f_{\text{Ca}^{+2}} * f_{\text{Cl}^-}^2} = \sqrt[3]{0,43 * 0,86^2} = 0,684$$

Средняя активность хлорида кальция в этом растворе

$$a = C_{\text{CaCl}_2} * f_{\pm} = 0,01 * 0,684 = 0,00684 \text{ моль/л}$$

Коэффициенты активности сами по себе не раскрывают природы процессов, протекающих в реальных системах. Они просто позволяют, используя простейшие соотношения, быстро и легко рассчитать реальные свойства растворов.

ГЛАВА 7. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

7.1. Кислоты и основания по теории электролитической диссоциации.

Теория электролитической диссоциации определяет кислоты и основания по характеру их диссоциации в водном растворе. Эта теория сформулирована Аррениусом.

Кислотой является электролит, который диссоциирует с образованием ионов H^+ . О силе кислоты можно судить по константе диссоциации (табл. 5).

Таблица 5

Константы диссоциации некоторых кислот

Кислота	Степень диссоциации	K_d
H_2SO_3	1	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	2	$6,3 \cdot 10^{-8}$
CH_3COOH	1	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	1	$4,4 \cdot 10^{-7}$
	2	$4,8 \cdot 10^{-11}$
H_3PO_4	1	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	2	$6,3 \cdot 10^{-8}$
	3	$1,3 \cdot 10^{-12}$

Чем больше константа диссоциации, тем более диссоциирована кислота.

Основание определяют как электролит, диссоциирующий с образованием ионов OH^- . Чем больше константа диссоциации основания, тем оно сильнее (табл. 6).

Таблица 6

Константы диссоциации некоторых оснований

Основание	Степень диссоциации	K
$AgOH$	1	$1,1 \cdot 10^{-4}$
NH_4OH	1	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$Zn(OH)_2$	1	$4,4 \cdot 10^{-5}$
	2	$1,5 \cdot 10^{-9}$
$Al(OH)_3$	3	$1,4 \cdot 10^{-9}$
$Ni(OH)_2$	2	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$Fe(OH)_3$	2	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	3	$1,4 \cdot 10^{-12}$

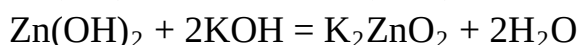
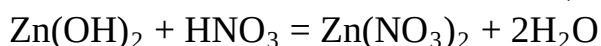
Сильные кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и др.) и сильные основания (LiOH , NaOH , KOH и др.) диссоциируют практически полностью.

Существуют **амфотерные электролиты**, которые могут **диссоциировать и как кислоты, и как основания**:



Амфотерность электролитов объясняется малым различием прочности связей $\text{R}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$

Например:

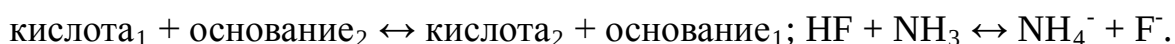


Амфотерны также Al(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Sn(OH)_2 и другие.

7.2. Протонная теория кислот и оснований

Теория электролитической диссоциации неприменима к взаимодействиям, не сопровождающимся диссоциацией на ионы. Например, $\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$

В 1923 г. Д. Бренстедом была предложена протонная теория кислот и оснований, применимая к водным и неводным средам. Кислоту считают донором протонов, а основание — акцептором протонов. Соотношение между основанием и кислотой можно представить схемой: основание + протон $\leftrightarrow$ кислота. Взаимодействие между кислотой и основанием представлено схемой:



Кислоту и основание, связанные между собой протоном, называют сопряженными. В зависимости от партнера, то или иное вещество может быть или кислотой, или основанием. В этой паре всегда один электролит сильнее другого.

Кислотно-основные свойства количественно характеризуются протонным сродством, или энергией, которая выделяется при присоединении протона в молекуле или иону. Роль основания играет тот партнер, у которого протонное сродство выше: $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$; $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{F}^- + \text{OH}_3$. У воды большее протонное сродство, чем у HF , и меньшее, чем у NH_3 .

7.3. Электронная теория кислот и оснований

В 1924 г. Дж Льюис выдвинул и обосновал теорию, согласно которой **кислота является акцептором, а основание — донором электронов**. Если в состав кислоты входит водород, то она называется **водородной**, если водород отсутствует, то кислота называется **апротонной**. В основе взаимодействия кислоты с основанием лежит образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Недостаток теории — невозможно установить силу электролита.

ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH

Полярные молекулы воды диссоциируют, проявляя свою амфотерность;



Вторая ступень диссоциации еще никем не наблюдалась, и ионы O^{2-} в воде не обнаружены. Вода — очень слабый электролит, $\alpha = 2 \cdot 10^{-9}$, чистая вода почти не проводит электролитический ток.

Запишем константу диссоциации: $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$; $T = \text{const}$

$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 / 18 = 55,56 \text{ моль/л}$; $K_d = 1,86 \cdot 10^{-16}$;

$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 55,56 \cdot 1,86 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$; $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$; $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$. Константа равновесия K_w сильно зависит от температуры.

Зависимость K_w и $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ от температуры представлены в табл. 7.

Таблица 7

Зависимость ионного произведения воды

Параметры	1	2	3	4	5	6
T, K	273	293	298	323	353	373
$K_w \cdot 10^{-14}$	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55
$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \cdot 10^{-7}$	0,34	0,78	1,05	2,44	5,02	7,4

Величину K_w называют ионным произведением воды. Как и всякая константа K_w не зависит от концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе. Так, если в воду добавить кислоты, резко возрастет концентрация ионов H^+ . Тогда за счет подавления диссоциации H_2O равновесие сместится влево и концентрация ионов OH^- в растворе уменьшается. Величина K_w остается неизменной. Таким образом, в водных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- при постоянной температуре связаны между собой. Достаточно указать содержание любого из них, чтобы определить концентрацию другого. При расчетах, связанных с водными растворами электролитов, более строго используются не концентрации, а активности ионов. В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- — носителями основных свойств. Поэтому раствор будет нейтральным, когда $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w}$, кислым, когда

$A_{\text{H}^+} > A_{\text{OH}^-}$, а щелочным — при $A_{\text{H}^+} < A_{\text{OH}^-}$. Для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр — водородный показатель — pH. **Водородным показателем, или pH, называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности водородных ионов в растворе:**

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

Водородный показатель определяет характер реакции раствора. Например, при 295К реакция раствора нейтральная при $pH = 7$ ($a_{H^+} = 10^{-7}$ моль/л). При $pH = 7$ ($a_{H^+} = 10^{-7}$ моль/л) реакция раствора кислая, при $pH > 7$ ($a_{H^+} < 10^{-7}$ моль/л) реакция раствора щелочная. Значение $pH = 7$ соответствует нейтральному раствору только при температуре 295К (22°C). С изменением температуры меняются K_w и концентрация ионов H^+ в нейтральном растворе. Так, при 353К $K_w = 25,1 \cdot 10^{-14}$ и в нейтральном растворе активность ионов водорода будет $a_{H^+} = 5 \cdot 10^{-7}$ и $pH = 6,3$.

В дальнейшем процессы будем рассматривать в основном при температуре 295 — 298К. При этих условиях величина pH нейтрального раствора равна или близка к 7,0. Зная величину активности ионов водорода H^+ , можно рассчитать активности ионов OH^- , т.к. $a_{OH^-} = K_w / a_{H^+}$

Водородный показатель имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, т.к. ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Кроме того, эти ионы являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина pH может служить критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой молярной концентрации раствора активность ионов H^+ будет выше OH^- величина pH ниже pOH . Так, pH 0,1М растворов CH_3COOH и HCl будут соответственно 2,87 и 1,088. Для оснований подобная зависимость носит обратный характер.

Кислотно-основными индикаторами или просто индикаторами называются вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора. Индикаторами могут быть слабые органические кислоты $HJnd$ и основания $JndOH$, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Будучи введенными в исследуемый раствор, индикаторы диссоциируют по одному из следующих механизмов: $HJnd \leftrightarrow H^+ + Jnd^-$; $JndOH \leftrightarrow Jnd^+ + OH^-$.

Так как процесс диссоциации слабых электролитов обратим, положение равновесия в процессах диссоциации индикатора зависит от кислотности исследуемого раствора. В кислых растворах индикаторы, представляющие собой слабые кислоты, в соответствии с принципом Ле Шателье, находятся преимущественно в виде молекул, окраска индикатора соответствует молекулярной форме. Индикаторы, являющиеся слабыми основаниями, в растворах кислот, напротив, будут находиться в своей ионной форме Jnd^+ , которая обуславливает окраску раствора.

В процессе титрования к исследуемому, например кислому раствору, содержащему индикатор, приливают определенные порции щелочи. При этом концентрации ионов H^+ в растворе уменьшается, что, согласно принципу Ле Шате-

лье, приведет в нем к изменению в нем ионов и молекул индикатора. В определенной области значений рН, называемой областью перехода индикатора, концентрация одной из этих форм, ионной или молекулярной, станет преобладающей и раствор приобретет ее окраску. К числу индикаторов, представляющих собой слабые органические кислоты, принадлежат лакмус, фенолфталеин, феноловый красный, ализариновый желтый. К индикаторам, представляющим собой слабые основания, относятся, например, метиловый оранжевый, метиловый красный, кристаллвиолет. Выбор того или иного индикатора определяется интервалом рН, в котором необходимо поддерживать кислотность исследуемого раствора (табл. 8.).

Таблица 8

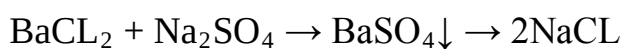
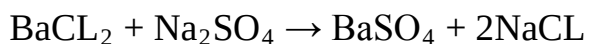
Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Область перехода рН	Окраска	
		в более кислом растворе	в более щелочном растворе
Пикриновая кислота	0 — 2	Бесцветная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,1 — 4,4	Красная	Желтая
Метиловый красный	4,2 — 6,3	Красная	Желтая
Лакмус	6 — 8	Розовая	Синяя
Феноловый красный	6,8 — 8,4	Желтая	Красная
Фенолфталеин	8,2 — 10	Бесцветная	Малиновая
Ализариновый желтый	10,1 — 12,1	Желтая	Оранжевая

ГЛАВА 9. ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции обмена между ионами протекают обычно с большой скоростью. Существует четыре типичных варианта обменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в сторону образования продуктов реакции.

1. Реакции, идущие с выделением осадка.



Сущность этого процесса выражает ионное уравнение: $\text{Ba}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{BaSO}_4$

Поскольку BaSO_4 выпадает в осадок, который не участвует в обратной реакции, то и равновесие процесса сильно смещено вправо, т.е. реакция практически идет до конца.

2. Реакции, сопровождающиеся выделением газообразных веществ.

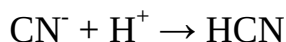
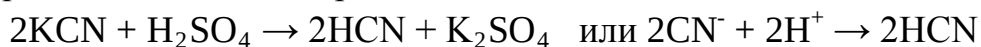
При взаимодействии концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты выделяется газообразный хлорид водорода.



Равновесие данной реакции смещено вправо, т.к. HCl удаляется из сферы реакции. Смещению равновесия способствует и то, что в среде концентрированной серной кислоты HCl является слабым электролитом. Путем нагревания можно почти полностью удалить HCl из раствора.

3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов.

Если к раствору цианида калия прибавить, например, раствор серной кислоты, то произойдет обменная реакция:



В результате получается слабодиссоциирующее вещество HCN . Поэтому равновесие сместится почти полностью вправо, т.е. реакция практически дойдет до конца.

Сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей (аналогично сильные основания вытесняют слабые).

К обменным процессам относятся реакции нейтрализации, в результате которых образуется слабый электролит — H_2O

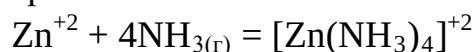


Данным уравнением выражаются в общем виде все реакции нейтрализации других сильных кислот и оснований.

4. Реакции, идущие с образованием комплексных ионов.

Часто ионы различных электролитов, соединяясь между собой или с молекулами, находящимися в растворе, образуют комплексные ионы. Комплексные

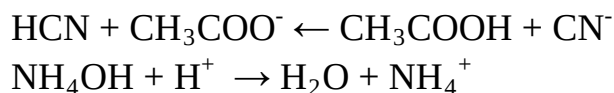
ионы обычно слабо диссоциируют, и поэтому реакция протекает практически необратимо в сторону их образования.



Подводя итог, можно сказать, что реакции обмена в растворах электролитов практически идут необратимо в сторону образования либо малорастворимого вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующих соединений (слабые электролиты или комплексные ионы) (правило Бертолле).

Некоторые практически необратимые ионные реакции сопровождаются образованием непрочных соединений, распадающихся на малодиссоциирующие или малорастворимые вещества, или на те и другие одновременно.

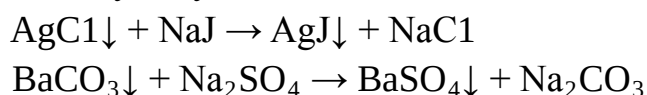
Часто встречаются процессы, при которых слабые электролиты или малорастворимые соединения входят и в число исходных веществ, и в число конечных продуктов реакции. Например, в процессах



Слабые электролиты есть и в левой, и в правой частях уравнения реакции.

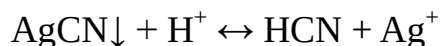
Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещается в сторону образования вещества, обладающего меньшей константой диссоциации. В первой реакции равновесие смещено влево, во второй — сильно сдвинуто вправо.

Примерами процессов, в уравнении реакции которых слева и справа входят труднорастворимые вещества, могут служить

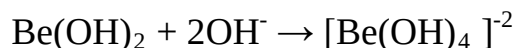


Равновесие в таких системах смещается в сторону образования менее растворимого соединения. В первой реакции оно смещается вправо, т.к. $\text{PP}(\text{AgJ}) < \text{PP}(\text{AgCl})$. Во втором процессе равновесие лишь несколько сдвинуто в сторону образования BaSO_4 .

Нередко встречаются процессы, в уравнениях реакций которых с одной стороны равенства имеется малорастворимое соединение, а с другой — слабый электролит. Так, равновесие в системе



значительно смещено вправо, поскольку ион CN^- более прочно связывается в молекулу очень слабого электролита HCN -циановодородной кислоты, чем в молекулу малорастворимого вещества AgCN . Поэтому осадок цианида серебра растворяется при добавлении азотной кислоты. Подобными же причинами обусловлено растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей. Примером может служить процесс:



Введение ионов OH^- среды способствует образованию малодиссоциирующих комплексов; равновесие смещается вправо.

Приведенные примеры объясняют причину растворения в кислотах и растворах щелочей многих веществ, которые в воде практически не растворимы. Они также объясняют влияние среды на направление процесса.

ГЛАВА 10. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.

10.1. Экологические проблемы общества

Научно-технический прогресс, улучшая качество жизни человека, одновременно порождает и определенные, в том числе экологические, проблемы. В результате деятельности человека в окружающую среду попадает большое число вредных веществ. К наиболее токсичным относятся тяжелые металлы и неметаллы II, V и VII групп таблицы Д.И. Менделеева. Наиболее опасными из них являются бериллий, ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, сурьма и теллур. Токсичные элементы принимают участие в природном кругообороте, заканчивающимся на животных и человеке, в организме которых эти элементы могут накапливаться. К группе опасных элементов нужно отнести фтор и хлор из-за их токсичности и газообразного состояния при обычных условиях. Кроме того, хлор реагирует со многими веществами с образованием очень токсичных веществ, например диоксина. Деятельность человека порождает также большое число токсичных неорганических и органических соединений, попадающих в окружающую среду, например, печально известный пестицид – ДДТ, полициклические ароматические углеводороды и др.

Некоторые из них вызывают массовое отравление людей, например, при аварии в Бхопале (Индия) из-за утечки токсичного полупродукта метилизоцианата погибло более 2500 человек. Другие действуют в течение длительного времени, например, вредные пестициды. Некоторые токсичные вещества в природе разлагаются, и их токсичность постепенно снижается. Однако уже известны и явления противоположного характера. Ртуть под воздействием некоторых бактерий образует очень токсичные органические соединения, например, диметилртуть $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, способные проникать сквозь мембраны клеток организма. Некоторые морские растения могут синтезировать из ароматических углеводородов канцерогены, например бенз(а)пирен. В настоящее время деятельность человека заметно влияет на литосферу, атмосферу и гидросферу, причем изменения принимают планетарный характер.

Высокими темпами расходуются сырьевые ресурсы. Ежегодно на поверхности Земли возрастает количество различных веществ, в том числе токсичных, например: фосфора — на 7,4 млн. т, свинца — на 5,7 млн.т, урана — на 230 тыс.т, мышьяка — на 190 тыс.т, ртути — на 79 тыс. т. Электростанциями, транспортом и предприятиями выбрасывается в атмосферу огромное количество вредных веществ, причем выброс этих веществ постоянно возрастает. Поступающие в атмосферу вещества взаимодействуют с окружающей средой не только на месте выброса, но и в районах, куда они переносятся в виде газа, капелек жидкости и твердых частиц воздушными течениями. За последние годы во многих районах земного шара выпадают дожди, у которых рН значительно ниже («кислотные дожди»). Эти дожди не только оказывают вредное воздействие на животный и растительный мир, но и разрушают металлы, здания и сооружения. Антропогенные выбросы в атмосферу вызвали крупные экологические последствия планетарного масштаба, такие как озоновые дыры и «парниковый» эффект. С развитием атомной энергетики появилась опасность радиоактивного заражения больших территорий, как это произошло в результате Чернобыльской аварии.

Расход чистой воды на Земле значительно увеличился. Большое количество вредных компонентов сбрасывается в водные бассейны. Основными причинами загрязнения гидросферы является сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод промышленными, коммунальными и сельскохозяйственными предприятиями. Реки и моря загрязняются токсичными металлами, поверхностно-активными веществами, загрязнение составляет около 40% речных стоков.

Ущерб, наносимый загрязнением окружающей среды, огромен. Поэтому экологические проблемы находятся в центре внимания человечества. Решение этих проблем и заключается в создании безвредных и безотходных процессов. Необходимы адекватные меры по предотвращению воздействия человека на литосферу, гидросферу и атмосферу. На мировом форуме в Рио-де-Жанейро принята декларация о необходимости устойчивого (без кризисов) развития человечества на Земле.

10.2. Роль химии в решении экологических проблем

Химические процессы играют важную роль в создании и решении экологических проблем. Источником вредных воздействий на природу является и химическая промышленность. К настоящему времени в окружающую среду выброшено около 3 млн. новых химических соединений, к которым природа не приспособлена. Следует, однако, отметить, что использование достижений хи-

мии является важным условием решения экологических проблем. Химическая промышленность производит ряд реагентов, адсорбентов, ионообменных смол и других веществ, без которых невозможна очистка сточных вод и других выбросов. Неотъемлемой чертой химической промышленности является повышение степени комплексного использования исходного сырья. На базе использования законов химии удастся решить многие экологические задачи не только в химической, но и в других отраслях промышленности. Химический метод – наиболее перспективный метод решения экологических масштабов.

10.3. Охрана воздушного бассейна

Выбросы вредных веществ в атмосферу вызваны сжиганием органического топлива на электростанциях, в котельных, промышленных печах и двигателях внутреннего сгорания, а также переработкой руд и получением различных химических продуктов. Суммарные антропогенные выбросы на нашей планете в 2000 г. годах составляли (т/год): пыль и сажа – $(8-16) \cdot 10^9$, оксид углерода – $(2-3) 10^8$, оксиды серы – $(8-15) 10^7$, оксиды азота – $(4-8,5) 10^7$. Кроме того, в атмосферу поступают углеводороды, свинец, ртуть, мышьяк, летучие химические реагенты и продукты, радиоактивные изотопы. Основная часть выбросов поступает от тепловых электростанций (до 21%), предприятий металлургии, нефтедобычи и нефтепереработки, автотранспорта (рис.8). Значительная часть вредных атмосферных выбросов обусловлена горением топлива. Продукты горения топлива зависят от его состава и условий сжигания. Однако при горении топлива на электростанциях, в промышленных печах, двигателях внутреннего сгорания и других установках всегда образуются H_2O , CO_2 и CO . Соотношение между CO_2 и CO в продуктах горения зависит от ряда факторов и прежде всего от соотношения топлива и воздуха. Если подача воздуха недостаточна, то топливо сгорает не полностью, в продуктах горения увеличивается доля CO и сажи, при этом КПД использования топлива понижается.

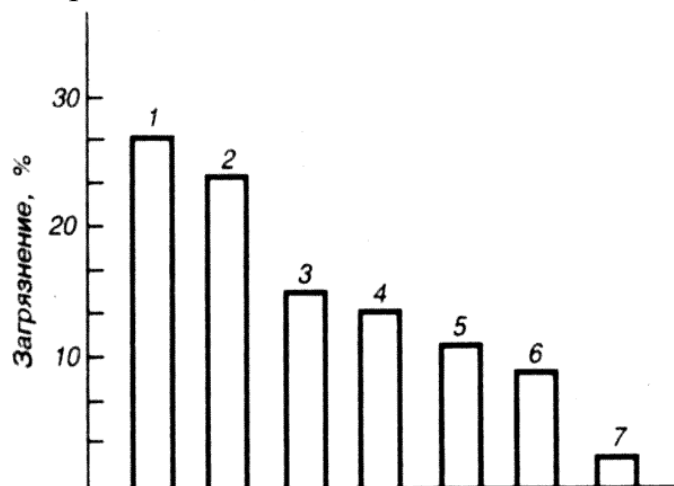


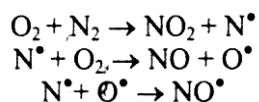
Рис.8. Доли загрязнений атмосферы различными отраслями техники в России:
1 — теплоэнергетика;
2 — черная металлургия;
3 — нефтедобыча и нефтепереработка;
4 — автотранспорт;
5 — цветная металлургия;
6 — промышленность строительных материалов;
7 — химическая промышленность

В то же время большой избыток воздуха ухудшает эффективность работы установок, так как при этом необходимы дополнительные затраты теплоты на подогрев воздуха. Температура топливно-воздушной смеси на некоторых участках может упасть ниже температуры воспламенения топлива, из-за чего часть его не успевает сгореть. Поэтому должно соблюдаться соотношение между топливом и воздухом. Лучше всего контролировать это соотношение по содержанию CO и CO₂ в продуктах горения.

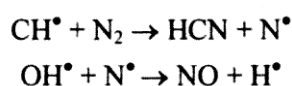
Кроме паров воды и оксидов углерода, продукты горения топлива содержат оксиды серы и азота, азот, непрореагировавший кислород и другие вещества. Оксиды серы образуются по реакции окисления серы



и серосодержащих соединений, а также разложения сульфидных соединений. Основная часть оксидов азота поступает в атмосферу от автотранспорта и тепловых электростанций. Оксиды азота образуются за счет окисления как азота воздуха, так и азота топлива. Реакции протекают по цепному механизму, например, по схеме:



В реакции окисления принимают участие радикалы, образующиеся при окислении или разложении топлива, например CH:



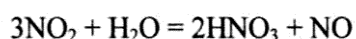
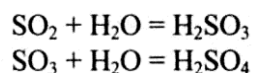
Образуется без(а)пирен, обладающий канцерогенными свойствами. В продуктах горения твердого топлива и мазута имеется значительная доля твердых веществ: зола, сажа и др. Количество и состав продуктов горения зависят от состава исходного топлива и условий горения, при сжигании мазута и угля основными вредными выбросами являются оксиды серы и азота, при сжигании газа — оксиды азота. Кроме того, среди вредных выбросов электростанций, работающих на угле, могут быть ртуть, бериллий, свинец, кадмий, уран, хром, сурьма, ванадий, марганец и другие экологически опасные элементы.

На долю энергетики приходится более 70% всех выбросов оксидов серы и более 40% выбросов оксидов азота. Заметный вклад в загрязнение атмосферы вносит транспорт. В среднем автомобиль выбрасывает в атмосферу (кг/год): монооксида углерода — 135, оксидов азота — 25, углеводородов — 20, оксидов серы — 4, твердых частиц — 1,2. В настоящее время в мире эксплуатируется около 400 млн. автомобилей и число их непрерывно возрастает, соответственно растут и вредные выбросы в атмосферу. Особенно опасен автотранспорт в крупных городах. Например, выброс вредных соединений от автомобилей в

2008 г. составил (тыс. т/год): в Москве — 840, С.-Петербурге — 370, Ташкенте — 310. В последние годы число автомобилей и соответственно масса выбросов в городах значительно возросли.

В настоящее время антропогенные выбросы в атмосферу оказывают влияние не только на окружающую среду, но и на целые континенты и даже на климат на Земле. К числу таких глобальных последствий относятся разрушение озонового слоя, «парниковый» эффект и кислотные дожди.

«Кислотные» дожди. В атмосфере образуются сернистая кислота и H_2SO_4 ,



при взаимодействии оксидов серы с водой. Кислоты в виде мелких капель (0,1—1,0 мкм) переносятся на большие расстояния, иногда на сотни километров, и выпадают в виде «кислотных» дождей ($\text{pH} < 5,6$, иногда до $\text{pH}=4$). Попа-

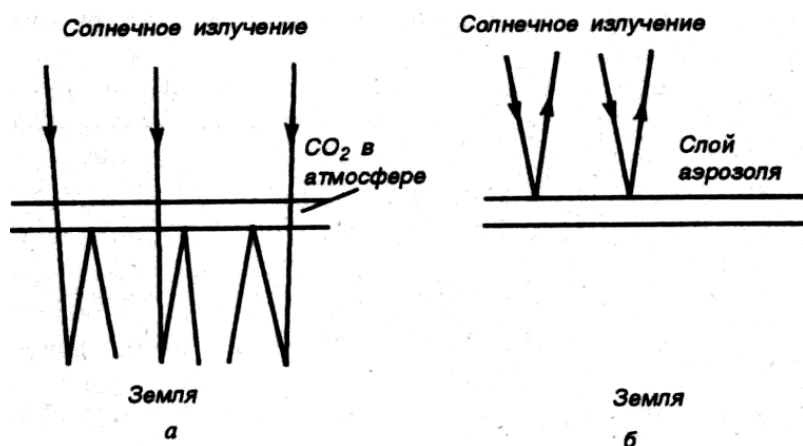


Рис. 9. Влияние CO_2 (а) и аэрозолей (б) на проникновение солнечных лучей к Земле

дая в почву, вода нейтрализуется за счет ионного обмена. Однако, вода с низким значением pH может растворять соединения токсичных тяжелых металлов, а при недостаточной обменной емкости почвы подкисляет ее, что снижает урожай и вредит лесам.

Происходит заметное подкисление озер и прудов, которые становятся мерт-

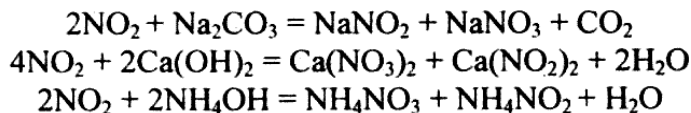
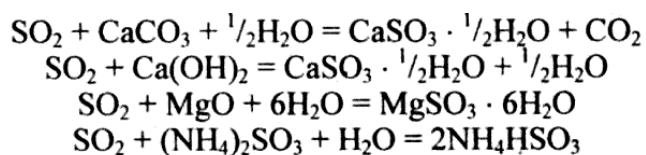
выми. «Кислотные» дожди вызывают коррозию металлоконструкций и железобетонных, мрамора и произведений искусства.

«Парниковый эффект». Диоксид углерода прозрачен для солнечного света, но не пропускает в атмосферу инфракрасное излучение Земли, т.е. ведет себя подобно полиэтиленовой пленке в парнике. В связи с возрастанием темпов сжигания топлива растет концентрация диоксида углерода в атмосфере. Ожидается, что к 2050 г. концентрация CO_2 удвоится по сравнению с 2000 г., что вызовет повышение средней температуры на Земле на 2,5—3,5 К и соответственно таяние ледников и повышение уровня Мирового океана. По прогнозам некоторых специалистов уровень Океана в 2050 г. может подняться на 4—5 м,

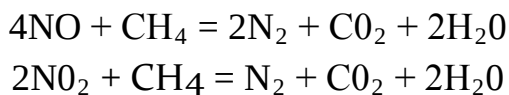
что приведет к затоплению огромных территорий. Аналогично CO_2 , на инфракрасное тепловое излучение воздействуют метан и другие углеводороды, которые поступают в атмосферу при добыче и переработке нефти и газа, а также из газовых криогидратов (клатратов) при таянии ледников. До некоторой степени «парниковый» эффект компенсируется образованием аэрозолей твердых и жидких частиц, выбрасываемых в атмосферу в результате природных процессов и жизнедеятельности человека. Аэрозоли снижают способность атмосферы пропускать солнечный свет (рис. 9) и, соответственно, снижают среднюю температуру земной поверхности. Тем не менее, человечеству необходимо снизить поступление CO_2 в атмосферу. Экономически приемлемых путей решения этой проблемы пока не найдено.

Защита воздушного бассейна от загрязнения стала одной из важных и сложных задач, стоящих перед человечеством. Решение этой задачи осуществляется по трем направлениям: обезвреживание выбросов, изменение состава топлива и разработка новых методов преобразования энергии и новых технологий. На первом этапе использовался и пока еще используется первый путь. Тепловые электростанции оборудуются высокими трубами для рассеивания выбросов в более высокие слои атмосферы. Электростанции и металлургические заводы имеют золоуловители для удаления золы из продуктов горения, фильтры и адсорберы для сорбции некоторых газов и твердых частиц.

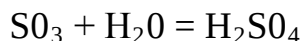
Оксиды серы и азота, имеющие кислотный характер, нейтрализуются веществами основного характера. Для нейтрализации оксида серы используется известь, известняк, оксид магния и другие вещества.

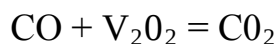


Оксиды азота и серы обезвреживаются также методом каталитического восстановления, например:



Диоксид серы и монооксид углерода можно окислить на катализаторах:





Для окисления монооксида углерода и восстановления оксидов азота в автомобилях предложены катализаторы, которые могут устанавливаться в выхлопных трубах, и представляют собой пористую насадку с катализатором, например, платиной, палладием и родием. Газовые выбросы можно также очищать методом адсорбции на активированном угле, силикагелях и цеолитах и других адсорбентах. Однако обезвреживание продуктов горения и выбросов металлургических заводов весьма дорого, и в будущем, по-видимому, будут применяться другие методы защиты воздушного бассейна.

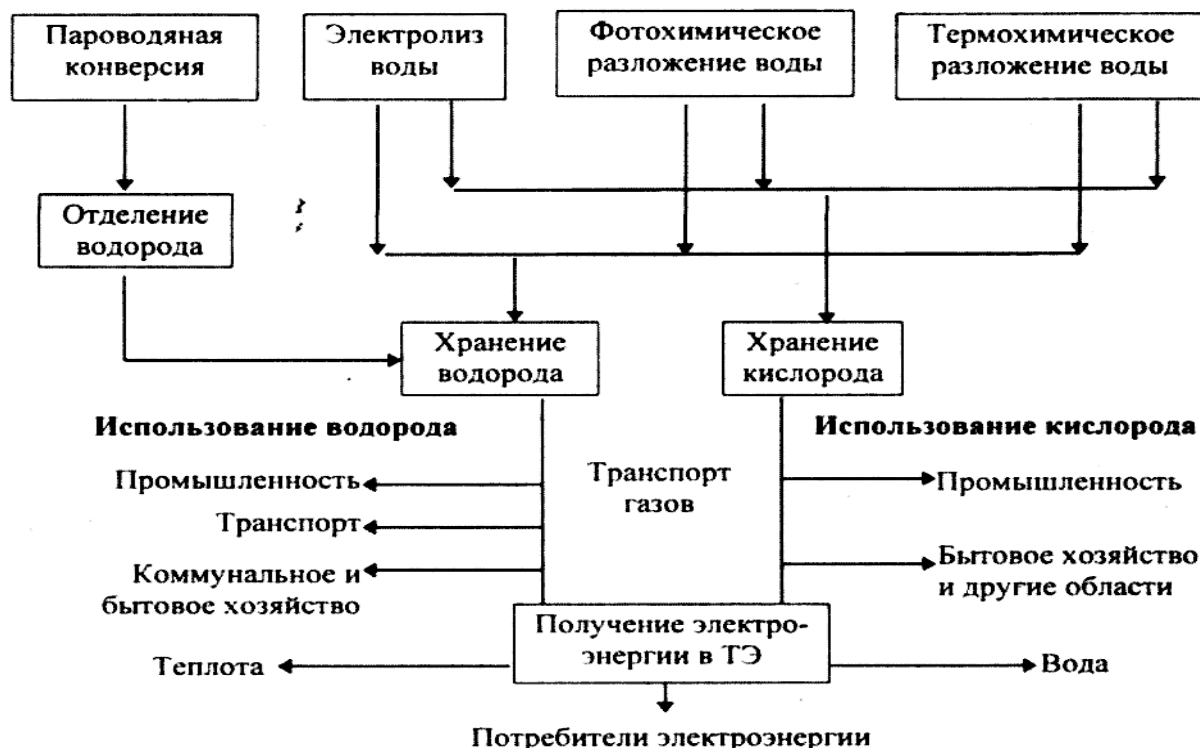
В настоящее время ученые разрабатывают энергохимические методы использования топлива. Сущность этих методов заключается в предварительной химической переработке топлива, очистке от серы и разделении его на фракции. Некоторые фракции могут служить ценным сырьем для химической промышленности, а другие фракции — топливом для электростанций. Очищенное топливо при горении будет давать значительно меньше вредных выбросов. Наиболее кардинальным решением проблемы защиты воздушного бассейна является разработка новых методов преобразования энергии и новых машин, обеспечивающих безвредные выбросы, а также применение менее вредных веществ. Так, например, происходит замена галогеносодержащих хладонов на новые соединения, не разрушающие озоновый слой в верхних слоях атмосферы. Существенного уменьшения загрязнения воздушного бассейна можно достичь, если осуществить идеи водородной энергетики.

Водородная энергетика. Стоимость передачи энергии в химической форме (в виде газа) значительно ниже стоимости передачи электроэнергии. В качестве носителя энергии может быть использован водород. В настоящее время ведутся широкие исследования будущих энергетических систем, в которых передача и распределение энергии будет осуществляться с помощью водорода. Применение водорода значительно снизит уровень загрязнения атмосферы, так как при его окислении образуется безвредный продукт — вода.

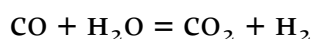
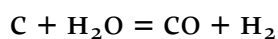
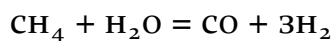
Природные запасы соединений водорода огромны. Водород легко вступает в химические реакции, при его окислении выделяется большое количество теплоты. Поэтому водород может найти широкое применение в промышленности и быту, для синтеза различных соединений, освещения, отопления и охлаждения, приготовления пищи и для получения электроэнергии с помощью электрохимических генераторов.

Водородная энергетическая система будет иметь установки для получения водорода, подсистемы его передачи и распределения и установки для его использования. Существует большое количество способов получения водорода.

Наиболее широко в настоящее время применяются способы пароводяной конверсии и электролиза. В последнее время большое внимание уделяется фотохимическому способу получения водорода. В перспективе при разработке термоядерных реакторов может стать экономически целесообразным получение водорода термохимическим разложением воды. Таким образом, водородную энергетическую систему с учетом различных способов получения водорода и путей его использования можно представить схемой:



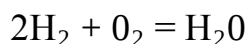
Водород можно получить за счет пароводяной конверсии метана или угля:



При этом водород необходимо отделить от диоксида углерода и других продуктов конверсии. Эту проблему еще нельзя считать разрешенной. Одним из основных методов получения водорода в недалеком будущем рассматривается электролиз на атомных электростанциях. Кроме водорода, выделяется и кислород, который также может быть использован в промышленности и быту. Кроме электролитического, рассматриваются и фотохимические методы получения водорода. Термохимический метод получения может быть особенно перспективен при разработке термоядерных энергоустановок. Однако для применения этого метода необходимо решить задачу разделения водорода и кислорода.

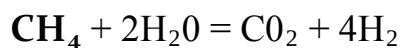
Большой интерес вызывает фотохимический способ разложения воды с использованием биологических катализаторов.

Электрохимическая энергетика. Новое направление в энергетике — электрохимическая энергетика включает в себя генерацию и накопление электрической энергии. Генерация электроэнергии происходит в устройствах, называемых топливными элементами (ТЭ). К настоящему времени разработано пять типов ТЭ (табл. 1.2). Токообразующей реакцией в большинстве топливных элементов служит окисление водорода:



В ТЭ с щелочным электролитом могут быть использованы лишь чистые водород и кислород, поэтому они пока нашли применение только в космосе. В остальных ТЭ на анод может подаваться как чистый, так и технический водород, а также смесь H_2 , CO_2 и H_2O . Для всех ТЭ вредными примесями, отравляющими катализаторы, являются соединения серы, в низко- и среднетемпературном ТЭ (до $\neq 200^\circ\text{C}$) — также CO . В последние годы разрабатываются ТЭ с прямым окислением метанола, который подается на анод. На катоде ТЭ восстанавливается кислород воздуха.

Для непрерывной работы ТЭ необходимы подача реагентов, отвод продуктов реакции и теплоты и система автоматики. Батарея ТЭ вместе со вспомогательными устройствами составляют электрохимический генератор (ЭХГ), который, в свою очередь, входит в электрохимическую энергоустановку, которая состоит из блока переработки топлива, инвертора постоянного тока в переменный и устройств использования теплоты либо для теплоснабжения, либо для дополнительной выработки электроэнергии в конечном цикле, состоящем из газовой или паровой турбины или парогазовой системы. В качестве исходного топлива может служить природный газ или уголь. Природный газ подвергается конверсии водяным паром:



Уголь газифицируется либо обработкой водяным паром, либо термическим пиролизом, продукты переработки угля после очистки от вредных примесей поступают в топливные элементы.

В ТЭ окислитель и топливо пространственно разделены, поэтому даже при высоких температурах образуется значительно меньше оксидов азота и монооксида углерода, чем в тепловых машинах. Выброс вредных компонентов из электрохимических энергоустановок на 1,5—2 порядка ниже, чем из тепловых машин. Это главное преимущество электрохимических энергоустановок. Их можно устанавливать непосредственно около потребителя. Важным достоинством электрохимических энергоустановок также является высокий КПД, который в 1,5–2 раза выше КПД тепловых машин. При этом КПД электрохимических

энергоустановок относительно мало зависит от их установленной мощности и нагрузки (рис. 10).

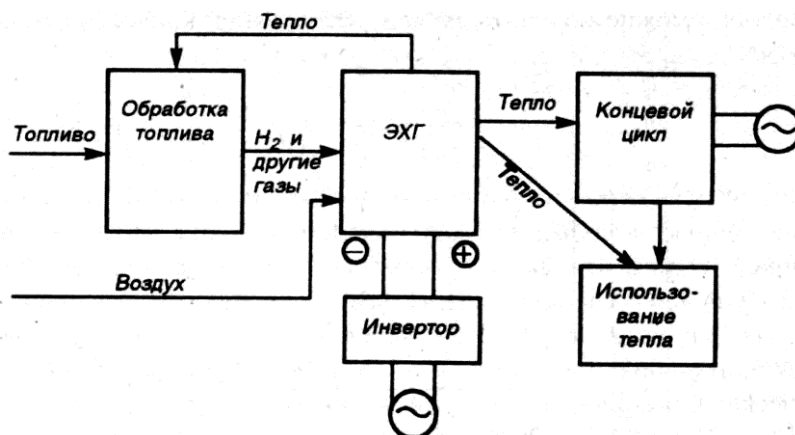


Рис. 10. Блок-схема электрохимической энергоустановки

К настоящему времени созданы установки мощностью от 10 кВт до 11 МВт, некоторые из них уже находятся в коммерческой реализации.

На первых порах эти установки и, прежде всего, на основе низкотемпературных ТЭ, будут применяться для автономного энергоснабжения отдаленных районов, отдельных островов, поселков, отдельных жилых и промышленных зданий, торговых и спортивных центров и т.д. Позднее, по мере их удешевления и увеличения срока службы, они найдут применение и для централизованной генерации электроэнергии. Ожидается, что к 2010 г. они будут генерировать до 10%, а к 2030 г. до 25–30% всей электроэнергии.

Проблема электромобиля. Одним из наиболее кардинальных решений проблемы снижения вредных выбросов транспортных устройств является замена двигателя внутреннего сгорания на экологически чистые устройства и, прежде всего, на батареи аккумуляторов или на электрохимические энергоустановки. К батареям аккумуляторов для электромобиля предъявляются требования высокой удельной энергии и мощности на единицу массы и объема, срока службы, экологической чистоты, простоты обслуживания и невысокой стоимости. Традиционные аккумуляторы удовлетворяют не всем указанным требованиям. Так, свинцовые аккумуляторы слишком тяжелы, они обеспечивают пробег электромобиля без подзарядки при скорости 60 км/ч не более 70–90 км. Поэтому такие электромобили могут использоваться лишь для внутригородских перевозок продуктов и промышленных товаров и доставки почты.

Никель-кадмиевые аккумуляторы очень дороги и содержат токсичный кадмий. При замене кадмия на цинк или интерметалл получают никель-цинковый или никель-металлгидридный (Ni-MH) аккумулятор, которые обеспечивает

пробег электромобиля без подзарядки до 120—140 км, однако срок службы Ni - Zn аккумулятора не превышает двух-трех лет, а Ni - МН аккумулятор дорог.

Новые аккумуляторы, такие как натрий-серный с твердым электролитом, работающий при 300°С, и воздушно-цинковый с щелочным электролитом и литиевый с неводным электролитом обеспечивают пробег электромобиля без подзарядки 150-300 км, однако по ряду причин пока не нашли применения. Натрий - серный аккумулятор пока еще дорог, а воздушно-цинковый и литиевый еще недостаточно разработаны. После снижения стоимости аккумуляторов и их доработки до промышленного производства удастся создать электромобили, которые найдут широкое применение. В другом типе разрабатываемых электромобилей применяются электрохимические энергоустановки на основе топливных элементов, работающих на водороде и метаноле. В настоящее время испытываются несколько демонстрационных электробусов и электромобилей на основе ТЭ с твердополимерными и фосфорнокислыми электролитами. Основная задача, стоящая перед разработчиками, — это снижение стоимости и увеличение срока службы энергоустановок.

Итак, в настоящее время тепловые электростанции, двигатели внутреннего сгорания, металлургические и другие заводы выбрасывают в атмосферу огромное количество вредных газов и прежде всего оксидов азота, серы и монооксида углерода. Принимаются меры по снижению этих выбросов и их нейтрализации. Однако эти меры недостаточно эффективны. Более перспективны направления создания новых технологий и устройств, например, развитие водородной и электрохимической энергетики и создание электромобиля.

10.4. Сточные воды промышленного и хозяйственно-бытового назначения

Вода, использованная на производственные или бытовые нужды и получившая загрязнения, которые изменили ее свойства, и подлежащая очистке или удалению с данного объекта или населенного пункта, называется сточной. Состав сточных вод отличается исключительным разнообразием и зависит от типа производства. В сточных водах могут содержаться токсичные вещества такие, как цианиды, соединения мышьяка, селен, ртуть, свинец, кадмий. Наибольшее количество примесей имеют воды химической, горно-металлургической, целлюлозно-бумажной, нефте- и углеперерабатывающей отраслей промышленности. Эти воды содержат кислоты или щелочи, соли, соответственно нефтепродукты и продукты переработки углей и т.п. На производство 1 кВтч электроэнергии требуется 200—400 л воды. Для работы ТЭЦ мощностью 1000 МВт необходимо 1,2—1.6 км³ воды в год, а АЭС такой же мощности — 3 км³ в год. На

станциях большой мощности в сутки сбрасывается 1000 т и более воды, загрязненной примесями.

В зависимости от назначения исходной воды сточные воды можно разделить на следующие основные виды:

- а) реакционные воды, в которых вода является продуктом реакции;
- б) исходные воды, содержащиеся в сырье или реагентах, например воды углей;
- в) маточные водные растворы, образующиеся в результате протекания реакций в водных средах;
- г) промывные воды, образующиеся после промывки сырья, продуктов реакции и оборудования;
- д) охлаждающие воды, используемые для охлаждения аппаратов и продуктов.

Загрязненность разных видов вод существенно отличается. Например, охлаждающие воды, как правило, мало загрязнены. Поэтому для каждого вида вод применяют свой метод очистки.

Хотя сточные воды существенно отличаются по составу, однако все примеси этих вод можно подразделить на группы. В зависимости от размеров частиц примеси можно разделить на грубодисперсные, коллоидные и истинные растворенные. Последние, в свою очередь, подразделяются на примеси ионного и молекулярного характера. В зависимости от pH сточные воды могут быть щелочные, кислые или нейтральные. Сточные воды характеризуются рядом технологических показателей, таких как содержание нерастворимых и растворимых примесей, БПК, окисляемость, pH, жесткость, кислотность, общее содержание солей и др. Так как состав вод весьма разнообразен, то разнообразны и методы их очистки. Все методы воздействия на примеси можно подразделить на две группы: деструктивные и регенеративные. При **деструктивных методах** примеси разрушаются и выводятся из воды в виде газов или остаются в воде в обезвреженном состоянии. При **регенеративных способах** примеси извлекаются и передаются для использования. Применение того или иного метода определяется экономическими соображениями.

По технологическому признаку все методы обезвреживания сточных вод можно подразделить на три группы: очистка от суспензированных и эмульгированных примесей, очистка от растворенных примесей, устранение или уничтожение сточных вод.

Очистка сточных вод от суспензированных и эмульгированных примесей. Грубодисперсные примеси удаляются из сточных вод отстаиванием, фильтрованием и флотацией. **Отстаивание** проводится в специальных емкостях периодического и непрерывного действия. Очистка от примесей ускоряется при пропускании воды через слой взвешенного осадка. **Флотация** заключается в

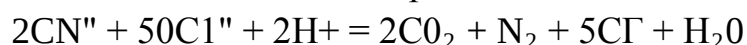
образовании комплексов частиц примесей с пузырьками газа, подъема комплексов и удаления их с поверхности воды. Фильтрация обычно проводится как завершающая стадия после других видов очистки. В зависимости от состава обрабатываемой воды и ее кислотности фильтрующими материалами служат песок, кварц, антрацит, мрамор, доломит, магнезит, полимеры и др. Очистка от коллоидных примесей проводится методом коагуляции.

Очистка сточных вод от растворенных неорганических примесей. В зависимости от вида и концентрации примесей применяют реагентные, ионообменные, электрохимические и другие методы очистки.

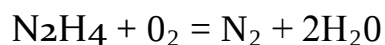
Реагентные методы очистки включают в себя нейтрализацию, осаждение, окисление и восстановление примесей. Если сточные воды имеют кислотный характер, то их нейтрализуют основными реагентами (известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, едким натром NaOH , известняком CaCO_3 , содой Na_2CO_3 , магнезитом MgO или MgCO_3 , аммиаком NH_3 и др.). В промышленности применяют и **метод взаимной нейтрализации кислотных и щелочных сточных вод**. Некоторые ионы (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} и др.) можно вывести из сточных вод в виде их малорастворимых солей. Как известно, для малорастворимых солей произведение растворимости постоянно, например, для соли PbSO_4 .

Увеличивая концентрацию ионов противоположного знака, например сульфат-ионов, можно уменьшить концентрацию вредных ионов, в данном примере ионов свинца.

С помощью **окислительно-восстановительных реакций** можно превратить вредные вещества в безвредные или в соединения, легко выводимые из раствора. В качестве окислителя используют хлор, озон, гипохлорит натрия. Например, цианид-ион можно окислить гипохлоритом до азота и диоксида углерода

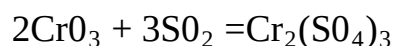


Гидразин можно окислить кислородом воздуха до азота



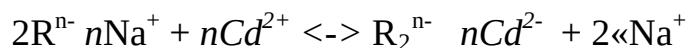
Если сточные воды содержат легко восстанавливаемые примеси, то их можно отделить методом восстановления. В качестве восстановителей используют водород, гидразин, алюминий, диоксид серы и др.

Например, триоксид хрома можно восстановить диоксидом серы

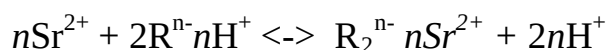


Ионообменные методы получают все более широкое применение для удаления примесей из сточных вод. Общие принципы ионного обмена. Для очистки сточных вод используют как катионирование, так и анионирование. При катионировании вредные катионы сточных вод обмениваются на безвредные ио-

ны катионита. Например, для удаления ионов Cd^{2+} из сточной воды последнюю можно подвергнуть Na-катионированию:

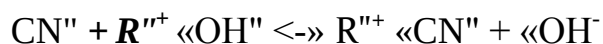


Катионирование сточных вод обычно проводят как одну из заключительных стадий для глубокой очистки, так как стоимость ионитной обработки достаточно высока. Если концентрация примесей в воде высокая, то основную часть примесей предварительно удаляют другими, более дешевыми методами. С помощью ионообменных смол можно очистить сточные воды от радиоактивных катионов, например от ионов стронция:

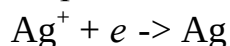


Особенно эффективен ионообменный метод очистки от радиоактивных ионов сточных вод, имеющих небольшое солесодержание.

При **анионировании** вредные ионы сточных вод заменяются на ионы анионита. Например, анионированием можно удалить из сточных вод цианид-ионы:

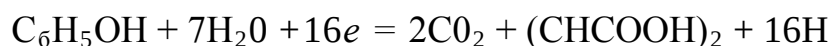


Для очистки сточных вод используют также **электрохимические методы**: электродиализ, **электроокисление** и **электровосстановление**. Электроокисление и электровосстановление заключаются в пропускании сточных вод через электролизер с нерастворимыми электродами. При этом вредные примеси либо окисляются на аноде, либо восстанавливаются на катоде. Так, ионы хрома, свинца, серебра, меди, олова, мышьяка, ртути, кадмия и цинка можно восстановить до металлов на катоде с высокоразвитой поверхностью, например:



Очистка сточных вод от растворенных органических примесей.

Обезвреживание сточных вод, содержащих органические примеси, проводят деструктивным и регенеративным методами. К деструктивным методам относятся **термоокисление** и **электроокисление**. Термоокисление заключается либо в сжигании сточных вод совместно с топливом (огневое обезвреживание), либо в окислении примесей кислородом воздуха, озоном, хлором и другими окислителями. При электроокислении сточные воды пропускаются через электролизер, в котором происходит электрохимическое окисление органических примесей на нерастворимом аноде. Например, фенол окисляется на аноде до оксида углерода и малеиновой кислоты:



При *регенеративной* очистке происходит как обезвреживание сточных вод, так и извлечение ценных примесей. Для этих целей используют методы экстракции, перегонки, адсорбции, ионного обмена, осаждения и др.

Метод экстракции заключается во взаимодействии сточных вод с растворителем-экстрагентом, в котором примеси лучше растворяются, чем в воде. Затем раствор примеси в экстрагенте отделяют от сточных вод и от экстрагента.

Методом перегонки можно выпарить из сточных вод примеси, имеющие более низкую температуру кипения, чем вода, например, метанол. Метод **адсорбции** широко используется для очистки сточных вод. В качестве адсорбентов служат активированные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (зола, шлак, опилки и др.). Например, с помощью активированного угля из сточных вод удаляются бензол, спирт и другие вещества. Все более широкое применение для очистки сточных вод находит **биологический метод**, заключающийся в удалении органических примесей с помощью микроорганизмов. Для возможно более эффективного использования водных ресурсов в промышленности создаются **замкнутые водооборотные системы**. Наилучшим путем решения проблемы охраны водного бассейна является создание замкнутых водооборотных систем. В этом случае полностью отсутствует сброс сточных вод в водоемы. Важную роль в решении этой проблемы играет химия, так как с помощью химических реакций и физико-химических процессов удается удалить до необходимых пределов примеси из сточных вод, которые после обработки снова поступают на производство. При создании замкнутых водооборотных систем проводят регенерацию отработанных растворов с извлечением солей, чтобы сократить до минимума расход воды. Например, заменяют водное охлаждение на воздушное, водные растворы неводными, проводят многократное использование воды в технологическом процессе, отказываются от воды как абсорбента и т.д. При проектировании промышленных замкнутых водооборотных систем воду пропускают от установок, где требуется более чистая вода, к установкам, где можно использовать загрязненную воду. В настоящее время на многих предприятиях используют замкнутые водооборотные системы. Например, на некоторых химических заводах в кругообороте находится до 95—97% всей потребляемой воды. Итак, сточные воды промпредприятий, электростанций и других потребителей воды могут содержать большое количество разнообразных примесей, которые удаляются различными химическими, физико-химическими, биологическими и физическими методами. Наиболее перспективно создание технологий с замкнутыми водооборотами (рис. 11).

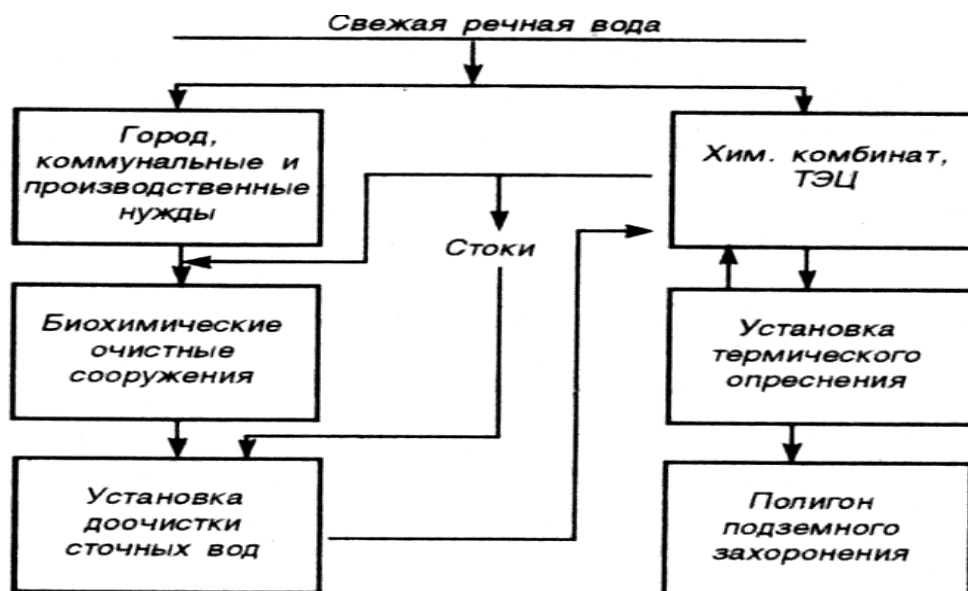


Рис. 11. Принципиальная схема замкнутого водооборота одного из химических предприятий

ГЛАВА 11. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Традиционно работа исследователя сопряжена с изучением печатных и электронных материалов по предмету исследования, что связано с использованием громадного количества данных (печатных, электронных), что занимает чрезвычайно много времени. Объемы ежегодно издаваемой научной литературы настолько велики, что их изучение даже в области исследований по времени превышает охватываемый период публикации. И это при наличии всех материалов и отсутствии языкового барьера при их изучении! И не считая финансовой стороны (стоимость материалов), задача оказывается трудноразрешимой. А ведь ещё существуют публикации 5, 10, 30-летней (и более) давности. Их изучение также необходимо, чтобы не открывать того, что было открыто значительно раньше. Здесь на помощь человеку приходят ЭВМ, объединённые глобальной сетью Internet или локальными вычислительными сетями. Сбор, хранение и доступ к какой-либо информации в Internet значительно облегчается использованием систем мониторинга, которые позволяют отслеживать информацию об интересующем нас объекте в течение конечного промежутка времени.

Системы мониторинга представляют собой набор средств и инструкций, при помощи которых можно за сравнительно короткий период времени получить необходимую информацию по интересующему нас предмету, а также вести наблюдения за объектом в течение конечного промежутка времени, то есть, в конечном счете, призваны значительно снизить время, затрачиваемое исследователем на поиск необходимой информации по интересующему его объекту.

Электронные каталоги химической продукции (Aldrich, Sigma, Fluka, Merck, Lancaster, Avocado, Maybridge, Acros, а также российские «Экрос», «Реактив», «Вектон», «Крезол») являются прототипом систем химического мониторинга, позволяя отследить ситуацию как о рынке химических веществ, так и о состоянии разработок в области синтеза.

11.1. Основные тенденции создания систем химического мониторинга

Традиционный метод поиска необходимого литературного источника заключается в обращении к алфавитно-предметному указателю научной библиотеки. Книгам присваивается определённый код, используя который, можно затребовать необходимый печатный материал. Предметно-именной указатель был прообразом используемых в настоящее время электронных баз данных. Используя возможности современных ЭВМ, принимая во внимание возможность хранения громадных объёмов данных на современных носителях, при наличии необходимого материала в электронном виде и при совершенных алгоритмах, поиск может быть произведён очень быстро. Задача создания глобальной базы данных, охватывающая все области химии или какой-либо один раздел, не представляется возможным по разным причинам:

1. Многие разработки представляют коммерческий интерес, и внесение их в глобальную базу означает потерю капитала и технологии.

2. Языковой барьер. Около 60% химических печатных изданий издаётся на английском языке, около 20%-на русском и около 10%-на немецком языках. Даже внедрение в базу лучших систем машинного перевода не облегчает задачи, так как текст перевода не всегда отражает суть исходного документа. А наличие мультязычного интерфейса пользователя на программном уровне довольно затруднительно и дорого.

3. Реализация различных алгоритмов поиска. Поиск идеально должен производиться как с использованием текстовых данных, так и химической формулы соединения, в текстовом режиме желательна реализация поиска по не полностью введённым словам.

Целесообразно выделить две основные группы декларированных ограничений: финансовые и системные. Под финансовыми ограничениями понимаются стоимости (или стоимость) создания и эксплуатации системы. Предполагается, что финансовые ограничения являются определяющими при проектировании. Действительно, функциональность системы, точность оценок, достоверность прогноза ограничена обычно исключительно финансовыми затратами. В качестве системных ограничений выступают требования, которым должна удовлетворять спроектированная система. В некоторых случаях в качестве системных

ограничений могут выступать допустимая (максимальная) продолжительность создания и допустимая (минимальная) продолжительность эксплуатации. Также возможны некоторые технические ограничения использования тех или иных технических средств, методов наблюдений, обработки и передачи информации.

Для разработки системы мониторинга, адекватной исследуемому объекту, необходимо иметь математическую модель поведения объекта в конечных условиях, отражающую реальное поведение объекта. Для этого необходимо иметь результаты наблюдений за объектом исследования в течение конечного промежутка времени и при конечном диапазоне исследуемых параметров. Так, желательно на предварительном этапе сбора информации для последующего создания математической модели объекта и ядра системы организовать параллельные серии наблюдений, которые будут отвечать максимальным значениям математических ожиданий наиболее значимых контролируемых параметров. В общем случае увеличение количества и качества наблюдений приведёт к увеличению стоимости создания системы мониторинга, а уменьшение наблюдений – к уменьшению степени достоверности результатов мониторинговой деятельности. Вместе с тем сокращение сети наблюдений при сохранении степени достоверности можно в определённой степени компенсировать более развитым программным обеспечением системы и увеличением времени настройки системы на конкретные условия. Таким образом, итерационный процесс создания ядра системы призван обеспечить возрастание достоверности прогнозирования и контроля. На каждой итерации выбор варианта ядра системы должен отвечать рассмотренным выше ограничениям.

Также необходим предварительный контроль выполнения декларированных ограничений, накладываемых на систему мониторинга. Анализу подлежат проекты системы, которые удовлетворяют системным ограничениям (необходимое, но не достаточное условие). Выбор ядра системы мониторинга из бесконечного разнообразия конфигураций, в основном, основан на экономических критериях. Стоимость создания и эксплуатации сети наблюдений, технических средств, программного обеспечения ядра системы мониторинга должны отвечать декларированным ограничениям. То есть, проектирование системы мониторинга предполагает разработку нескольких вариантов, удовлетворяющих экономическим критериям, с последующим выбором варианта, обеспечивающего наибольшую достоверность мониторинговой деятельности.

Кроме того, необходимо обеспечение сопряжения с системами химического мониторинга более высокого уровня, обеспечение сопряжения с системами иных функциональных назначений, смежных с используемой (если таковые имеются).

11.2. Обзор используемых и проектируемых систем

Наибольшее распространение системы химического мониторинга получили в химической технологии при моделировании технологических процессов. Так, производства нитроглицерина, тротила, аммиачной селитры, фосфатов и других крупнотоннажных продуктов химической промышленности полностью автоматизированы ещё во второй половине прошлого века. Непрерывный способ производства этих химических продуктов экономичен, безопасен (особенно это касается нитроглицерина, в меньшей степени тротила и других взрывчатых веществ). Математические модели технологических процессов создавались на основании работы опытных установок, позднее их заменили полупромышленные установки, далее производство переносилось на крупные агрегаты, управляемые при помощи ЭВМ. Адекватность поведения системы управления производственным процессом сравнивалась с многочисленными зарубежными аналогами и впоследствии корректировалась. Однако подобные системы недоступны для изучения, так как они представляют коммерческую ценность для производителей и охраняются ими от конкурентов.

Математическое моделирование с использованием ЭВМ разрабатывается и в научно-исследовательских целях. Коротко о некоторых последних разработках.

Производство изопропилбензола (полупродукт комбинированного синтеза фенола и ацетона по методу Сергеева-Удриса-Кружалова-Немцова). Предложен способ усовершенствования стадии ректификации действующего производства изопропилбензола путем снижения энергозатрат на проведение процесса. Для достижения поставленной цели реализована эффективная стратегия компьютерного моделирования с использованием универсальной моделирующей программы ChemCad (моделирует реакторы многих типов, системы электролитов, переработку нефти, теплообмен, ректификацию, абсорбцию, кристаллизацию и др.). Цель расчётов сводилась к снижению энергозатрат при сохранении качества продукции и действующего оборудования. Отличительная особенность предлагаемого компьютерного моделирования состоит в том, что оно основано на принципах системного анализа химических производств, которые наиболее приемлемы для действующих процессов: добавление азеотропного агента для улучшения энергетических показателей производства, в целом; обеспечение адекватности компьютерных моделей отдельных процессов; определение оптимального положения тарелки питания в колонных аппаратах, а также исследование различных вариантов рекуперации тепла в технологической схеме и выбор наилучшего. В результате анализа различных технологических схем получены технологические параметры процесса, позволяющие снизить потребление тепловой энергии на 46,2%.

Биохимическая очистка сточных вод (используется 3D моделирование с применением геоинформационной системы Arcinfo). Данный способ очистки сточных вод широко внедрён в процессы очистки и доочистки промышленных и коммунально-бытовых сточных вод ввиду хороших показателей степени и скорости очистки вод от основных органических загрязнителей. Одним из наиболее существенных недостатков этого метода является необходимость строительства и эксплуатации сложных и дорогостоящих гидротехнических сооружений (технологические отстойники, песколовки, аэротенки, хлораторные и т.д.). В зависимости от конкретных географических условий (расположение природных водоёмов-приёмников очищенных сточных вод, магистральных трубопроводов, ЛЭП и т.п.) и возможности реализации санитарных разрывов между различными коммуникациями и между коммуникациями и объектами возможно различное моделирование строительства новых и реконструкции действующих очистных сооружений. Рассмотрены вопросы автоматизированного размещения объектов, входящих в состав сооружений биохимической очистки, на генеральном плане. Приведены постановка задачи, алгоритм решения и программный комплекс для ее реализации.

Создание автоматизированного производства субстанций фармацевтических препаратов. Обобщен опыт проектирования и создания комплекса по производству субстанций фармацевтических препаратов (активных фармацевтических ингредиентов), введенного в эксплуатацию на северо-западе России в конце 2001 года. Показаны потенциальные возможности объекта и обозначены проблемы, препятствующие его эффективному функционированию.

Планирование эксперимента при получении железосодержащей соли полиакриловой кислоты (используется в медицине-препарат "феракрил", в качестве основного компонента закалочной среды (ПК-2)). Соли получают полимеризацией акриловой кислоты в воде в присутствии редокс-системы (соль Мора-персульфат калия), в состав этого полимера входит химически связанное железо (0,5-2,5%). С целью определения оптимальных условий синтеза на опытно-промышленной установке была установлена оптимизация метода синтеза железосодержащей соли с применением метода математического планирования. Методом крутого восхождения найдены оптимальные условия синтеза железосодержащей соли полиакриловой кислоты.

Оценка работоспособности химико-технологических систем. Предложен метод количественной оценки работоспособности химико-технологических систем (ХТС), апробированный на проекте действующих производств серной кислоты из серного колчедана методом двойного контактирования и двойной адсорбции (ДКДА). Анализом объективно найдены узкие места данной техно-

логии и в работе аппаратов. Все полученные результаты оценки и анализа работоспособности рассмотренного технологического процесса совпали с информацией о недостатках работы производственных линий ДКДА. Этот метод может использоваться для экспертизы надежности аналогичных систем (пищевые, нефтехимические или подобные им с поточными технологиями) и оценки возможности их инвестирования с помощью единой характеристики – вероятности безотказности работы, т.е. вероятности работоспособности ХТС.

Для исследователя более рационален мониторинг с использованием информации по интересующему его соединению или группе соединений. Помощь в этом вопросе могут оказать патентные архивы, так как почти все разработки, представляющие какой-либо коммерческий интерес, патентуются. Наиболее информативны:

1. ISI's Reaction Citation Index – охватывает мировые патенты и международные журналы органической химии с 1980, обеспечивая доступ к больше чем 500,000 реакций ;

2. База данных (БД) ВИНИТИ – одна из крупнейших в России баз данных по естественным, точным и техническим наукам включает материалы РЖ (Реферативного Журнала) ВИНИТИ с 1981 г . Общий объем БД-более 20 млн. документов, БД формируется по материалам периодических изданий, книг, фирменных изданий, материалов конференций, тезисов, патентов, нормативных документов, депонированных научных работ, 30% которых составляют российские источники. БД ВИНИТИ пополняются ежемесячно, а БД Химия -2 раза в месяц. Документы БД ВИНИТИ содержат библиографию, ключевые слова, рубрики и реферат первоисточника на русском языке.

3. Кроме вышеупомянутой (БД) ВИНИТИ, поиск информации о выбранном объекте мониторинга может быть осуществлен на серверах:ChemSourcesTM-специализированный сервер для поиска химических веществ и их производителей и поставщиков;

- 4.ChemFinder Databases Search–поиск химических соединений по базам данных Всемирной Паутины (более чем 100 химических информационных страниц, индексированных в ChemFinder WebServer);

5. MDL Information Systems-база данных, содержащая более 100,000 соединений;

6. ChemFinder WebServer – это база данных CambridgeSoft, обеспечивает связи с web-страницами, содержащим данные для большого количества химических соединений. Реализован поиск по имени, молекулярной массе, молекулярной формуле, CAS номеру или структуре (отправка в формате SMILES). Поиск наиболее результативен с использованием программных продуктов

CambridgeSoft (ChemDraw Net, Chem3D Net, ChemDraw Net Plugin, ChemOffice Net).

11.3. Сущность экологического мониторинга окружающей среды

Проблема сохранения окружающей природной среды и переход современного человечества к устойчивому развитию является сегодня одной из самых важных. Охрана окружающей среды – это очень сложная и многогранная задача, которая требует для своего решения общих усилий стран и регионов - как глобальных, так и локальных. Мониторинг окружающей среды – это система постоянного наблюдения и регулярного контроля, проводимых по определенной программе для оценки текущего состояния окружающей природной среды, анализа всех происходящих в ней в данный период процессов, а также заблаговременного выявления возможных тенденций ее изменения. Наибольшую актуальность в последнее время приобретает экологический мониторинг антропогенных изменений. Наиболее опасные изменения в экологическую систему, природные комплексы, в ландшафт приносят именно хозяйственная деятельность и техногенное воздействие человечества на окружающую его природную среду. С помощью экологического мониторинга осуществляется тщательный анализ и прогнозирование состояния экологической системы, включая природно-технические подсистемы и медико-гигиенических показателей среды обитания человека.

Основные цели экологического мониторинга – постоянный анализ окружающей среды и прогнозирование изменений в экологической системе под воздействием техногенных и других факторов. В современном обществе экологический мониторинг окружающей среды играет важнейшую роль. Ведь любое сырье, потребляемое нами, на 97% превращается в конечном итоге в отходы. Экомониторинг окружающей среды позволяет грамотно и своевременно проанализировать состояние природной среды на данный период и максимально точно составить план по разумному использованию природных ресурсов, а также выброса отходов. Наблюдение за источниками антропогенных воздействий, за текущим состоянием окружающей среды, за происходящими в природной среде процессами под влиянием факторов антропогенных воздействий. Оценка текущего состояния окружающей среды, прогнозирование возможных изменений состояния окружающей среды под влиянием антропогенных воздействий, оценка прогнозируемого состояния окружающей природной среды. **Основная задача экологического мониторинга окружающей среды** – это максимальное обеспечение систем управления экологической безопасности и природоохранной деятельности достоверной информацией, на основании которой

могут быть произведены: оценка показателей состояния и функциональной целостности окружающей природной среды; выявление причин отклонения показателей состояния окружающей природной среды и оценка последствий таких изменений показателей; определение и принятие решений для ликвидации причин отклонения показателей и обеспечение заблаговременного предупреждения негативных ситуаций.

11.4. Система экологического мониторинга.

По характеру обобщения информации экологический мониторинг окружающей среды подразделяется на следующие системы:

Глобальный (биосферный) мониторинг. Мониторинг, предусматривающий наблюдение за общемировыми процессами в биосфере. Обычно осуществляет прогнозы возможных экологических изменений.

Базовый (фоновый) мониторинг – предусматривает слежение за общебиосферными явлениями без наложения антропогенных влияний.

Национальный экологический мониторинг. Осуществляется в масштабах государства специальными органами.

Региональный мониторинг. Обычно охватывает определенные регионы, на территории которых имеют место процессы, отличающиеся по антропогенным воздействиям или природному характеру от общего фона.

Локальный мониторинг. Мониторинг, предусматривающий осуществление наблюдений за воздействием на окружающую конкретного антропогенного источника.

Импактный мониторинг. Он предусматривает осуществление наблюдений локального антропогенного воздействия в опасных местах и зонах, примыкающих непосредственно к источникам различных загрязняющих веществ.

Классификация систем экомониторинга окружающей среды по методам наблюдения. **Физический мониторинг.** Осуществляет наблюдения за влиянием физических явлений и процессов на природную среду (радиация, различные излучения, акустические шумы и т.п.). **Химический мониторинг.** Предусматривает наблюдение за химическим составом атмосферы, атмосферных осадков, почв, вод мирового океана и морей, поверхностных и подземных вод, растительности и животных. Химический мониторинг также контролирует динамику распространения загрязняющих веществ. Основная задача химического мониторинга заключается в четком определении фактического уровня загрязнения природной среды высокотоксичными ингредиентами. **Экобиохимический** мониторинг. Базируется на оценке химической и биологической составляющих

окружающей природной среды. **Биологический мониторинг.** Осуществляет наблюдения за состоянием окружающей среды с помощью биоиндикаторов – определенных организмов, по состоянию и поведению которых оцениваются изменения в окружающей среде. **Дистанционный мониторинг.** Наблюдения за окружающей средой осуществляются с применением современных летательных аппаратов (авиационных, космических и др.), оснащенных радиометрической аппаратурой, с помощью которой проводится зондирование изучаемого объекта и регистрируются опытные данные.

Классификация систем экомониторинга окружающей среды по источникам, факторам и масштабам воздействия: **экологический мониторинг источников загрязнения** – это мониторинг стационарных источников (выбросы/сбросы предприятий), пространственных (населенные пункты, сельскохозяйственные поля с внесенными химическими удобрениями), подвижных (наземный и другой транспорт) источников; **экологический мониторинг факторов загрязнения** – это мониторинг химических загрязнителей (ингредиентный мониторинг) и природных факторов воздействия (солнечная радиация, радиоактивные излучения, электромагнитное излучение, шумовые вибрации, акустические шумы). **Эффективность экологического мониторинга природной среды** зависит во многом от научного обоснования его методологических и теоретических основ, показателей антропогенных нарушений и изменений в биосфере, критериев оценки разных факторов. Решение этих вопросов может существенно повысить уровень значимости результатов, полученных в ходе реализации программы экологического мониторинга окружающей среды. Сложность организации мониторинга окружающей среды зависит от его уровня. Экологический мониторинг окружающей среды может осуществляться на локальном, региональном или глобальном уровнях. С учетом уровня экологического мониторинга для его эффективного осуществления должны быть созданы сети станций, пункты, посты наблюдений, оснащенные современным специальным оборудованием. Негативные последствия хозяйственной деятельности и техногенного воздействия человека на окружающую среду для биосферы сегодня уже объективная реальность. Однако негативные результаты антропогенного воздействия в современных условиях развития человеческой цивилизации не являются неизбежными. Во многом ухудшение состояния окружающей среды связано с нерациональным использованием природных ресурсов, низким уровнем разработки и дальнейшего внедрения современных безотходных технологий, ошибками в экологической и технической политике, малой изученностью возможных последствий антропогенного воздействия на экосистему. Поэтому чрезвычайно важным для долгосрочного прогнозирования качества эко-

логической системы и практических действий по ее улучшению являются постоянный мониторинг окружающей среды текущего состояния и грамотное определение тенденций изменения окружающей природной среды. ФГУ «ЧерАзтехмордирекция» на основании лицензии № Р/2008/1385/100/Л от 13 октября 2008 года осуществляет деятельность на территории Российской Федерации во внутренних морских водах, территориальном море, в исключительной экономической зоне и континентальном шельфе Российской Федерации в области гидрометеорологии и смежных с ней областях, включающую в себя: определение уровня загрязнения водных объектов в части отбора проб; подготовку и предоставление потребителям аналитической и расчетной информации о загрязнении водных объектов; формирование и ведение банков данных о загрязнении водных объектов.

Эколого-аналитический мониторинг – мониторинг за содержанием загрязняющих веществ в воде, воздухе и почве с применением физических, химических и физико-химических методов анализа – позволяет обнаружить поступление загрязняющих веществ в окружающую среду, установить влияние антропогенных факторов на фоне естественных и оптимизировать взаимодействие человека с природой. Так, почвенный мониторинг предусматривает определение кислотности, засоленности почв и потери гумуса.

Химический мониторинг – часть эколого-аналитического, это система наблюдений за химическим составом атмосферы, осадков, поверхностных и подземных вод, вод океанов и морей, почв, донных отложений, растительности, животных и контроль за динамикой распространения химических загрязняющих веществ. Его задача – определение фактического уровня загрязнения окружающей среды высокотоксичными ингредиентами; назначение – научно-техническое обеспечение системы наблюдений и прогнозов; выявление источников и факторов загрязнения, а также степени их воздействия; наблюдение за установленными источниками поступления загрязняющих веществ в природную среду и уровнем ее загрязнения; оценка фактического загрязнения природной среды; прогноз по загрязнению природной среды и пути улучшения ситуации.

Задачи мониторинга окружающей среды:

- гармонизация банков и баз экологической информации с международными эколого-информационными системами;
- оценка и прогноз состояния объектов окружающей среды и антропогенных воздействий на них, природных ресурсов, откликов экосистем и здоровья населения на изменение состояния среды обитания человека;
- проведение оперативного контроля и прецизионных измерений радиоактивного и химического загрязнения в результате аварий и катастроф, а также про-

гнозирование экологической обстановки и оценка нанесенного природной среде ущерба;

– доступность интегрированной экологической информации широкому кругу потребителей, общественные движения и организации;

– информирование органов управления о состоянии окружающей среды и природных ресурсов, экологической безопасности;

Такая система базируется на данных отраслевого и регионального характера, включает элементы этих подсистем; она может охватывать как локальные районы в рамках одного государства (национальный мониторинг), так и Земной шар в целом (глобальный мониторинг).

Эколого-аналитический мониторинг загрязнений в составе Единой государственной системы экологического мониторинга. С целью радикального повышения эффективности работ по сохранению и улучшению состояния среды обитания, обеспечению экологической безопасности 24 ноября 1993 г. было принято постановление Правительства Российской Федерации № 1229 “О создании Единой государственной системы экологического мониторинга” (ЕГСЭМ). Организация работ по созданию ЕГСЭМ предусматривает включение в сферу наблюдений новых видов и типов загрязнителей и выявление их влияния на окружающую среду; расширение географии экологического мониторинга за счет новых территорий и источников загрязнения. ЕГСЭМ предусматривает создание двух взаимосвязанных блоков: мониторинг загрязнения экосистем и мониторинг экологических последствий такого загрязнения. Кроме того, она должна обеспечить получение информации об исходном (базовом) состоянии биосферы, а также выявление антропогенных изменений на фоне естественной природной изменчивости. В настоящее время наблюдения за уровнями загрязнений атмосферы, почвы, вод и донных отложений рек, озер, водохранилищ и морей по физическим, химическим и гидробиологическим (для водных объектов) показателям проводятся службами Росгидромета. Мониторинг источников антропогенного воздействия на природную среду и зоны их прямого влияния на животный и растительный мир, наземную фауну и флору (кроме лесов) ведут соответствующие службы Минприроды. Мониторинг земель, геологической среды и подземных вод осуществляют подразделения Комитета Российской Федерации по земельным ресурсам и землеустройству и Комитета Российской Федерации по атмосфере проводились на 682 стационарных постах в 248 городах и поселках Российской Федерации по геологии и использованию недр. В 2000 г. в системе Росгидромета действовали 150 химических лабораторий, 41 кустовая лаборатория для анализа проб воздуха в 89 городах с безлабораторным контролем. Наблюдениями за загрязнением Российской Федерации

не оставлена без внимания и почва на сельскохозяйственных угодьях. Поверхностные воды суши контролируются на 1175 водотоках и 151 водоеме. Отбор проб ведется в 1892 пунктах (2604 створа). В 2000 г. проведены анализы 30 000 проб воды по 113 показателям. Пункты наблюдений за загрязнением морской среды существуют на 11 морях, омывающих территорию Российской Федерации. В системе Росгидромета ежегодно анализируют более 3000 проб по 12 показателям. Сеть станций наблюдения трансграничного переноса загрязняющих веществ ориентирована на западную границу России. В настоящее время здесь работают станции Пушкинские горы и Пинега, которыми проводится отбор проб атмосферных аэрозолей, газов и осадков. Контроль за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков осуществляют на 147 станциях федерального и регионального уровня. В большинстве проб в оперативном порядке измеряют только величину pH. При отслеживании загрязнений снежного покрова в пробах определяют также ионы аммония, сульфаты, бенз(а)пирен и тяжелые металлы. Система глобального атмосферного фонового мониторинга включает в себя три типа станций: базовые, региональные и региональные с расширенной программой. Созданы также шесть станций комплексного фонового мониторинга, которые расположены в биосферных заповедниках: Баргузинском, Центрально-Лесном, Воронежском, Приокско-Тerrasном, Астраханском и Кавказском. Для радиационного мониторинга на территории страны, особенно в районах, загрязненных в результате аварии в Чернобыле и других радиационных катастроф, используют стационарную сеть и передвижные средства. По специальной программе проводится также аэрогаммасъемка территории Российской Федерации. В рамках ЕГСЭМ создается система оперативного выявления загрязнений, связанных с аварийными ситуациями. Эколого-аналитический мониторинг загрязнений в составе ЕГСЭМ можно разделить на три крупных блока: контроль загрязнений в зонах существенного антропогенного воздействия, на региональном уровне, на фоновом уровне. Все данные из зон с любым уровнем воздействия, как экстренные, так и обобщенные, через определенные интервалы времени поступают в центр сбора и обработки информации. Для автоматизированной системы, развивающейся в настоящее время, первичной ступенью является локальная система, обслуживающая отдельный район или город. Информация передвижных станций и стационарных лабораторий о загрязнении окружающей среды диоксинами и родственными соединениями обрабатывается, сортируется и передается на следующий уровень – в региональные информационные центры. Далее данные направляются заинтересованным организациям. Третий уровень системы – главный центр данных, где обобщается информация о загрязнении природной среды в масштабе стра-

ны. Эффективность автоматизированных систем обработки эколого-аналитической информации заметно растет при использовании автоматических станций контроля за загрязнением воды и воздуха. Локальные автоматизированные системы контроля за загрязнением воздуха созданы в Москве, Санкт-Петербурге, Челябинске, Нижнем Новгороде, Стерлитамаке, Уфе и других городах. Проводятся опытные испытания станций автоматизированного контроля за качеством воды в местах сброса вод и водозаборах. Созданы приборы для непрерывного определения оксидов азота, серы и углерода, озона, аммиака, хлора и летучих углеводородов. На автоматизированных станциях контроля за загрязнением воды измеряют температуру, pH, электропроводность, содержание кислорода, ионов хлора, фтора, меди, нитратов и т.п.

ГЛАВА 12. ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Одной из задач при проведении природоохранных мероприятий является познание закономерностей причинно-следственных связей между различными видами человеческой деятельности и изменениями, происходящими в природной среде. **Анализ** – это главное средство контроля за загрязнённостью окружающей среды. Научной основой химического анализа является аналитическая химия. *Аналитическая химия* – наука о методах и средствах определения химического состава веществ и материалов. **Метод** – это достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава.

Основные требования к методам и методикам аналитической химии:

1) правильность и хорошая **воспроизводимость**; 2) низкий **предел обнаружения** – это наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью; 3) **избирательность (селективность)** – характеризует мешающее влияние различных факторов; 4) **диапазон измеряемых содержаний** (концентраций) с помощью данного метода по данной методике; 5) **экспрессность**; 6) простота в анализе, возможность автоматизации, экономичность определения.

Химический анализ – это сложный многостадийный процесс, представляющий собой совокупность готовых приёмов и соответствующих служб.

Задачи анализа:

1. Идентификация объекта, т.е. установление природы объекта (проверка присутствия тех или иных основных компонентов, примесей).

2. Количественное определение содержания того или иного компонента в анализируемом объекте.

Этапы анализа любого объекта:

1. Постановка задачи и выбор метода и схемы анализа.

2. Отбор проб (грамотный отбор части проб позволяет сделать правильный вывод о составе всей пробы). **Проба** – это часть анализируемого материала, представительно отражающая его химический состав. В отдельных случаях в качестве пробы используют весь аналитический материал. Время хранения отобранных проб должно быть минимальным. Условия и способы хранения должны исключать неконтролируемые потери легколетучих соединений и любые другие физические и химические изменения в составе анализируемого образца.

3. Подготовка проб к анализу: переводение пробы в нужное состояние (раствор, пар); разделение компонентов или отделение мешающих; концентрирование компонентов;

4. Получение аналитического сигнала. **Аналитический сигнал** – это изменение любого физического или физико-химического свойства определяемого компонента, функционально связанное с его содержанием (формула, таблица, график).

5. Обработка аналитического сигнала, т.е. разделение сигнала и шумов. **Шумы** – побочные сигналы, возникающие в измерительных приборах, усилителях и других аппаратах.

6. Применение результатов анализа. В зависимости от свойства вещества, положенного в основу определения, методы анализа подразделяются на:

- **химические методы** анализа, основанные на химической аналитической реакции, которая сопровождается ярко выраженным эффектом. К ним относятся гравиметрический и титриметрический методы;

- **физико-химические методы**, основанные на измерении каких-либо физических параметров химической системы, зависящих от природы компонентов системы и изменяющихся в процессе химической реакции (например, фотометрия основана на изменении оптической плотности раствора в результате реакции);

- **физические методы** анализа, не связанные с использованием химических реакций. Состав веществ устанавливается по измерению характерных физических свойств объекта (например, плотность, вязкость).

В зависимости от измеряемой величины все методы делятся на следующие виды (табл. 10).

Методы измерения физических величин

<i>Измеряемая физическая величина</i>	<i>Название метода</i>
Масса	Гравиметрия
Объем	Титриметрия
Равновесный потенциал электрода	Потенциометрия
Поляризационное сопротивление электрода	Полярография
Количество электричества	Кулонометрия
Электропроводность раствора	Кондуктометрия
Поглощение фотонов	Фотометрия
Испускание фотонов	Эмиссионный спектральный анализ

Идентификация веществ основывается на методах качественного распознавания элементарных объектов (атомов, молекул, ионов и др.), из которых состоят вещества и материалы. Очень часто анализируемую пробу вещества переводят в форму, удобную для анализа, путём растворения в подходящем растворителе (обычно это вода и водные растворы кислот) или сплавления с каким-либо химическим соединением с последующим растворением. Химические методы качественного анализа основаны на использовании реакций идентифицируемых ионов с определёнными веществами – **аналитическими реагентами**. Такие реакции должны сопровождаться выпадением или растворением осадка; возникновением, изменением или растворением осадка; возникновением, изменением или исчезновением окраски раствора; выделением газа с характерным запахом; образованием кристаллов определённой формы. Реакции, протекающие в растворах, **по способу выполнения** классифицируются на пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные. Микрокристаллоскопические реакции проводят на предметном стекле. Наблюдают образование кристаллов характерной формы. Капельные реакции выполняются на фильтровальной бумаге.

Аналитические реакции, применяемые в качественном анализе, **по области применения** делятся:

- 1) на **групповые реакции** – это реакции для осаждения целой группы ионов (применяется один реагент, который называется **групповым**);
- 2) **характерные реакции**: а) **селективные (избирательные)** – дают одинаковые или сходные аналитические реакции с ограниченным числом ионов (2-5 шт.); б) **специфичные (высокоселективные)** – избирательны по отношению к **одному** компоненту. Селективных и специфичных реакций немного, поэтому

их применяют в сочетании с групповыми реакциями и со специальными приёмами для устранения мешающего влияния компонентов, присутствующих в системе наряду с определяемым веществом. Несложные смеси ионов анализируют **дробным методом**, т.е. без предварительного отделения мешающих ионов с помощью характерных реакций определяют отдельные ионы. **Мешающий ион** – это ион, который в условиях обнаружения искомого даёт сходный аналитический эффект, маскирующий нужную реакцию. Обнаружение разных ионов в дробном анализе проводят в отдельных порциях раствора. При необходимости устранения мешающих ионов пользуются следующими **способами определения и маскировки**.

1. **Перевод мешающих ионов в осадок.** В основе лежит различие в величине произведения растворимости получающихся осадков. При этом ПР соединения определяемого иона с реагентом должно быть больше, чем ПР соединения мешающего иона.

2. **Связывание мешающих ионов в прочное комплексное соединение.** Получаемый комплекс должен обладать необходимой устойчивостью, чтобы осуществить полное связывание мешающего иона, а искомый ион – совсем не реагировать с вводимым реагентом либо его комплекс должен быть непрочным.

3. **Изменение степени окисления мешающих ионов.**

4. **Использование экстракции.** Метод основан на извлечении из водных растворов мешающих ионов органическими растворителями и разделении системы на составные части (фазы), чтобы мешающий и определяемый компоненты были в разных фазах.

Преимущества дробного анализа:

- быстрота выполнения, так как сокращается время на длительные операции последовательного отделения одних ионов от других;

- дробные реакции легко воспроизводимы, т.е. их можно повторять несколько раз. Однако в случае трудности подбора селективных (специфических) реакций обнаружения ионов, маскирующих реагентов, расчёта полноты удаления ионов и других причин (сложность смеси) прибегают к выполнению систематического анализа.

Систематический анализ – это полный (подробный) анализ исследуемого объекта, который проводится путём разделения всех компонентов в пробе на несколько групп в определённой последовательности. Деление на группы идёт на основе сходства (внутри группы) и различия (между группами) аналитических свойств компонентов. В выделенной группе анализа применяется ряд последовательных реакций разделения, пока в одной фазе останутся лишь компоненты, дающие характерные реакции с селективными реагентами.

Разработано несколько аналитических классификаций катионов и анионов на аналитические группы, в основе которых лежит применение групповых реагентов (т.е. реагентов для выделения в конкретных условиях целой группы ионов). Групповые реагенты в анализе катионов служат как для обнаружения, так и для разделения, а в анализе анионов – только для обнаружения (рис. 12).

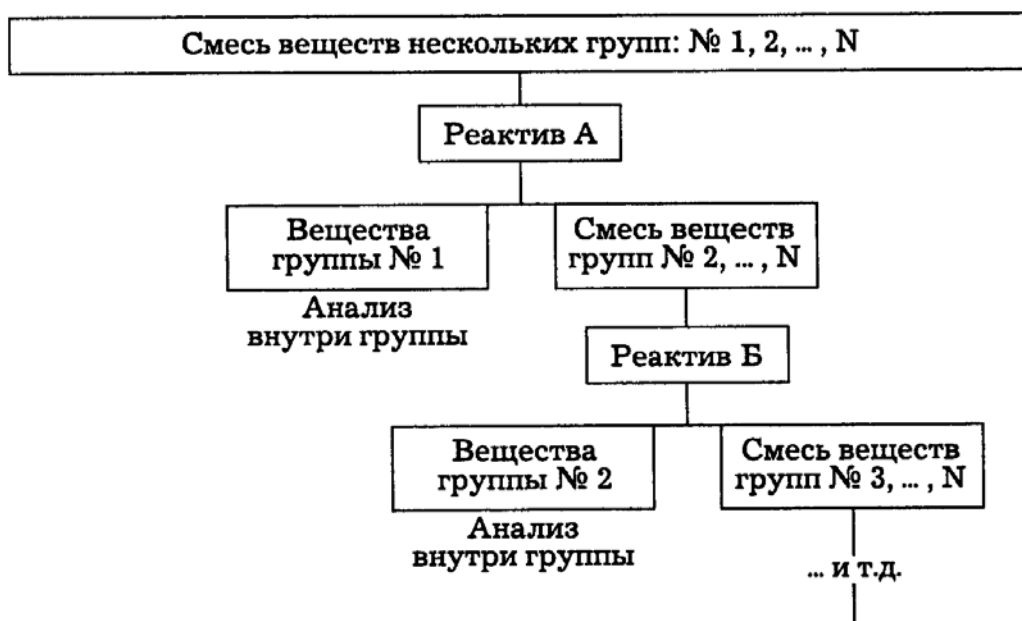


Рис. 12. Схема деления вещества на группы

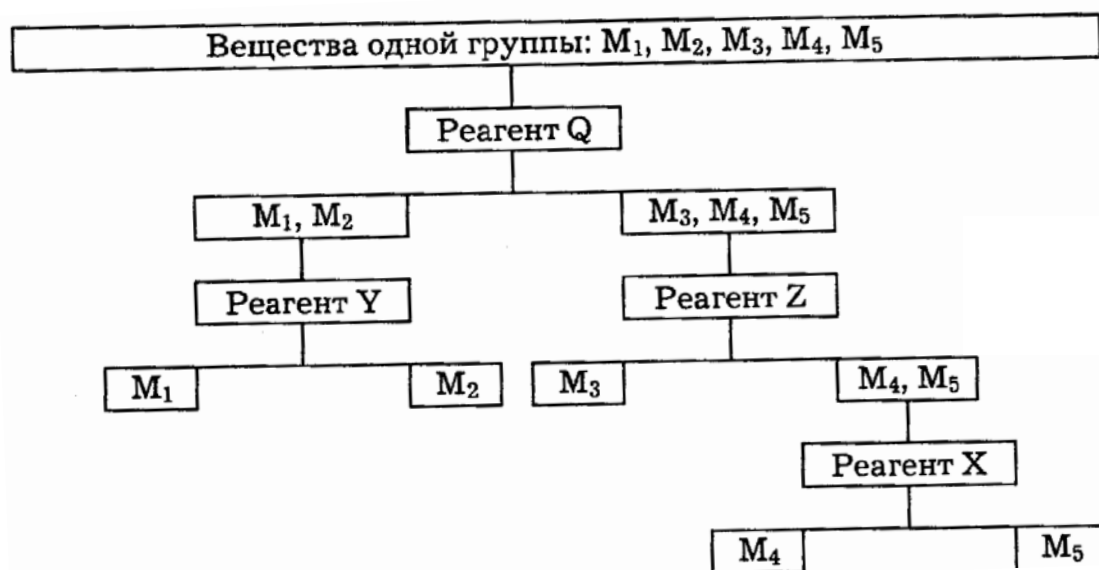


Рис. 13. Схема анализа группы

12.1. Анализ смеси катионов

Групповыми реагентами в качественном анализе катионов являются кислоты, сильные основания, аммиак, карбонаты, фосфаты, сульфаты щелочных металлов, окислители и восстановители. Объединение веществ в аналитические группы основано на использовании сходства и различий в их химических свойствах. К наиболее важным аналитическим свойствам относятся способность элемента образовывать различные типы ионов, цвет и растворимость соединений, способность вступать в те или иные реакции. Групповые реагенты выбирают из общих реактивов, поскольку необходимо, чтобы групповой реагент выделял относительно большое число ионов. Основной способ разделения – осаждение, т.е. деление на группы, основано на различной растворимости осадков катионов в определённых средах. При рассмотрении действия групповых реагентов можно выделить следующие группы (табл.11). Кроме того, остаются три катиона (Na^+ , K^+ , NH_4^+), не образующие осадков с указанными групповыми реагентами. Их также можно выделить в отдельную группу.

Таблица 11

Группы катионов

Группа	Катионы
Сульфатная	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
Хлоридная	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}
Тиосолей	Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Hg^{2+}
Гидроксидная	Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+}
Аммиачная	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+}

Помимо указанного общего подхода, при выборе групповых реагентов исходят из значений произведений растворимости осадков, так как, варьируя условия осаждения, можно разделить вещества из группы действием одного и того же реагента. Наибольшее распространение получила кислотно-основная классификация катионов. Достоинства кислотно-основного метода систематического анализа:

- используются основные свойства элементов – их отношение к кислотам, щелочам;
- аналитические группы катионов в большей степени соответствуют группам периодической системы элементов Д.И. Менделеева;
- значительно сокращается время проведения анализа по сравнению с сероводородным методом.

Исследование начинают с предварительных испытаний, в которых устанавливают рН раствора по универсальному индикатору и обнаруживают ионы NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} специфическими и селективными реакциями.

1. **Разделение на группы.** Общая схема деления на группы дана в таблице 12. В анализируемом растворе прежде всего отделяют катионы I и II групп. Для этого 10-15 капель раствора помещают в пробирку и добавляют по каплям смесь 2М HCl и 1М H_2SO_4 . Оставляют осадок на 10 мин., затем его центрифугируют и промывают водой, подкисленной HCl. В осадке остаётся смесь хлоридов и сульфатов Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} . Возможно и присутствие основных солей сурьмы. В растворе – катионы III-IV групп.

Таблица 12

Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2М HCl	Хлориды не растворимы в воде
II	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	1М H_2SO_4	Сульфаты не растворимы в воде
III	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , As^{3+} , Sn^{4+}	4М NaOH (изб.)	Гидроксиды амфотерны, растворяются в избытке щелочи
IV	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	25%-ный NH_3	Гидроксиды не растворимы в избытке NaOH или NH_3^*
V	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	25%-ный NH_3 (изб.)	Гидроксиды растворяются в избытке NH_3 с образованием комплексных соединений
VI	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Нет	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде

Из раствора отделяют III группу прибавлением нескольких капель 3%-ного H_2O_2 и избытка NaOH при нагревании и перемешивании. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. В осадке – гидроксиды катионов IV-V групп, в растворе – катионы III и VI групп и частично Ca^{2+} , который может не полностью осадиться в виде CaSO_4 при отделении I и II групп. Из осадка отделяют катионы V группы. Осадок обрабатывают 2н Na_2CO_3 и затем избытком NH_3 при нагревании. Катионы V группы переходят в раствор в виде аммиакатов, в осадке – карбонаты и основные соли катионов IV группы.

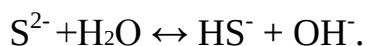
2. **Достоинство систематического анализа** – получение достаточно полной информации о составе объекта.

3. **Недостаток** – громоздкость, длительность, трудоёмкость.

Полностью схемы систематического качественного анализа осуществляются редко. Обычно их используют частично, если есть сведения о происхождении, приблизительном составе образца, а также в учебных курсах аналитической химии.

12.2. Анализ смеси анионов

Общая характеристика изучаемых анионов. Анионы образуются в основном элементами групп IV, V, VI и VII периодической системы. Один и тот же элемент может образовывать несколько анионов, отличающихся своими свойствами. Например, сера образует анионы S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и др. Все анионы являются составной частью кислот и соответствующих солей. В зависимости от того, в состав какого вещества входит анион, свойства его существенно меняются. Например, для аниона SO_4^{2-} в составе концентрированной серной кислоты свойственны реакции окисления-восстановления, а в составе солей – реакции осаждения. Состояние анионов в растворе зависит от среды раствора. Некоторые анионы разлагаются при действии концентрированных кислот с выделением соответствующих газов: CO_2 (анион CO_3^{2-}), H_2S (анион S^{2-}), NO_2 (анион NO_3^-) и др. При действии разбавленных кислот анионы MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SiO_3^{2-} образуют не растворимые в воде кислоты (H_2MoO_4 , $H_2WO_4 \cdot H_2O$, H_2SiO_3). Анионы слабых кислот (CO_3^{2-} , PO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , S^{2-}) в водных растворах частично или полностью гидролизуются, например:



Большинство элементов, образующих анионы, обладают переменной валентностью и при действии окислителей или восстановителей изменяют степень окисления, при этом меняется и состав аниона. Хлорид-ион, например, можно окислить до Cl_2 , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- . Иодид-ионы, например, окисляются до I_2 , IO_4^- ; сульфид-ион S^{2-} – до SO_2 , SO_4^{2-} ; анионы NO_3^- можно восстановить до NO_2 , NO , N_2 , NH_3 . Анионы-восстановители (S^- , I^- , Cl^-) восстанавливают в кислой среде ионы MnO_4^- , вызывая их обесцвечивание. Ионы-окислители (NO_3^- , CrO_4^{2-} , VO_3^- , MnO_4^{2-}) окисляют иодид-ионы в кислой среде до свободного иода, окрашивают дифениламин в синий цвет. Эти свойства используются для качественного анализа. Окислительно-восстановительные свойства хромат-, нитрат-, иодид-, ванадат-, молибдат-, вольфрамат-ионов лежат в основе их характерных реакций.

Групповые реакции анионов. Реагенты по своему действию на анионы разделяют на следующие группы:

1) реактивы, разлагающие вещества с выделением газов. К таким реактивам относятся разбавленные минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4);

2) реактивы, выделяющие анионы из растворов в виде малорастворённых осадков:

а) BaCl_2 в нейтральной среде или в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ осаждает: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} ;

б) AgNO_3 в 2н HNO_3 осаждает: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} (SO_4^{2-} только в концентрированных растворах);

3) реактивы-восстановители (KJ);

4) реактивы-окислители (KMnO_4 , раствор I_2 в KJ, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, H_2SO_4).

Анионы при анализе в основном не мешают обнаружению друг друга, поэтому групповые становятся схемы анализ реакции применяют не для разделения, а для предварительной проверки наличия или отсутствия той или иной группы анионов. Систематические методы анализа смеси анионов, основанные на делении их на группы, используются редко, главным образом для исследования несложных смесей. Чем сложнее смесь анионов, тем более громоздкими становятся схемы анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современный уровень жизни человечества невозможен без продуктов и методов химии. Химическая отрасль – одна из важнейших отраслей промышленности. Производимые ею химические соединения, различные композиции и материалы применяются повсюду: в машиностроении, металлургии, сельском хозяйстве, строительстве, электротехнической промышленности, связи, транспорте, космической технике, медицине, быту и пр. Только для приготовления пищевых продуктов используется около тысячи различных химических веществ. Всего для практических нужд промышленность выпускает более 1 млн. веществ. От химии зависит во многом экологическое благосостояние и обороноспособность страны. Поэтому, чтобы не сдерживать развитие других отраслей промышленности, современная химия должна представлять им новые соединения и материалы с требуемым набором свойств. Химическая наука и химическая промышленность должны развиваться опережающими темпами, расширять ассортимент продуктов, повышать их качество и объем выпуска.

Особое место занимает нефтехимическое производство: получение топлива, масел, растворителей, мономеров, синтетического каучука, химических волокон, препаратов для защиты растений, кормов и добавок к ним.

Существует и малая химия, когда объемы выпускаемой продукции невелики, но ассортимент довольно широк. К такой химии относятся вспомогательные вещества: производство катализаторов, стабилизаторов, пластификаторов, ан-

типиринов для производства полимерных материалов; красителей; лекарственных препаратов; дезинфицирующих средств; дефолиантов и других средств химизации сельского хозяйства и пр.

Главными направлениями развития современной химической промышленности являются: производство новых соединений и материалов (инновационные технологии) и повышение эффективности существующих производств (модернизация имеющихся производственных процессов).

В настоящее время антропогенное воздействие на природу соизмеримо с масштабами глобальных природных процессов. Неконтролируемая деятельность человека приводит к негативным изменениям в окружающей среде: земной атмосфере, гидросфере, недрах, плодородном слое Земли, к гибели животных и растений. Возникла необходимость защиты человеком самого себя и среды обитания от собственного воздействия на нее. В охране окружающей среды особенно важна химия и химическая технология.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка, Н.Л. Общая химия:[учеб. пособие для вузов] / Н.Л.Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – Изд. 30-е., испр.-М.: Интеграл –Пресс, 2004.-727с.
2. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для нехим. специальностей вузов/ Н.Л.Глинка ; под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной. – Изд. испр. . – М. : Интеграл – Пресс, 2004. -240 с. :ил.
3. Химия: метод. указания к лаборатор. практикуму: ФЭ: Ч. 1/[сост.: Н.И. Агафонова] . – Вологда: ВоГТУ, 2010. -30с.: ил.
4. Химия: метод. указания к лаборатор. практикуму: ФЭ: Ч. 2/[сост.: Н.И. Агафонова] . – Вологда: ВоГТУ, 2011. -39с.: ил.
5. Химия: метод. указания к лаборатор. практикуму: ФЭ: Ч. 3 [сост.: Н.И. Агафонова]. – Вологда: ВоГТУ, 2011. – 38с.: ил.
6. Введение в химию окружающей среды: пер. с англ./ Дж.Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П.Лисс. - М. : Мир, 1999. – 271с.
7. Артеменко, А.И. Органическая химия: учебник для строит. специальностей вузов / А.И. Артеменко. – Изд. 5 –е, испр. – М.: Высш. шк., 2002. – 559с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Строение вещества в конденсированном состоянии	4
1.1. Межмолекулярное взаимодействие	5
1.1.1. Ориентационное взаимодействие.....	5
1.1.2. Индукционное взаимодействие	5
1.1.3. Дисперсионное взаимодействие	6
1.2. Кристаллическое состояние вещества	6
1.3. Проводимость металлов, полупроводников и изоляторов с точки зрения метода молекулярных орбиталей	9
1.4. Аморфное состояние.....	12
Глава 2. Вода в природе.....	13
2.1. Жесткость воды. Определение жесткости природных вод.....	13
2.2. Умягчение и обессоливание воды	13
Глава 3. Коллоидные растворы.....	16
3.1. Общая характеристика коллоидных систем.....	16
3.2. Природа коллоидных систем	17
3.3. Методы получения коллоидных систем	18
3.4. Основные виды коллоидных систем	20
3.5. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем	21
3.5.1. Броуновское движение	21
3.5.2. Диффузия	21
3.5.3. Осмотическое давление.....	21
3.5.4. Диализ и ультрафильтрация.....	23
3.5.5. Высаливание	24
3.6. Специфические оптические свойства	24
3.7. Строение коллоидной частицы.....	24
3.8. Разрушение дисперсных систем	25
Глава 4. Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов. Буферные растворы.....	27
Глава 5. Произведение растворимости	30
Глава 6. Сильные электролиты	32
Глава 7. Теории кислот и оснований.....	35
7.1. Кислоты и основания по теории электролитической диссоциации.....	35
7.2. Протонная теория кислот и оснований	36
7.3. Электронная теория кислот и оснований	36
Глава 8. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель pH..	37

Глава 9. Обменные реакции	40
Глава 10. Некоторые проблемы состояния окружающей среды.....	42
10.1. Экологические проблемы общества.....	42
10.2. Роль химии в решении экологических проблем	43
10.3. Охрана воздушного бассейна.....	44
10.4. Сточные воды промышленного и хозяйственно-бытового назначения..	52
Глава 11. Основы химического мониторинга	57
11.1. Основные тенденции создания систем химического мониторинга.....	58
11.2. Обзор исследуемых и проектируемых систем	60
11.3. Сущность экологического мониторинга окружающей среды.....	63
11.4. Система экологического мониторинга	64
Глава 12. Основные вопросы аналитической химии.....	69
12.1. Анализ смеси катионов.....	74
12.2. Анализ смеси анионов	76
Заключение.....	77
Библиографический список.....	78

Учебное издание

Наталья Ивановна Агафонова

ХИМИЯ

Часть 1

Учебное пособие

Редактор И.Т. Куликова

Подписано в печать 31.08.2011. Формат 60 × 90/16

Бумага писчая. Печать офсетная.

Усл.-п.л. 5,0. Тираж экз. Заказ №

Отпечатано: РИО, ВоГТУ 160035, г. Вологда, ул. Ленина, 15